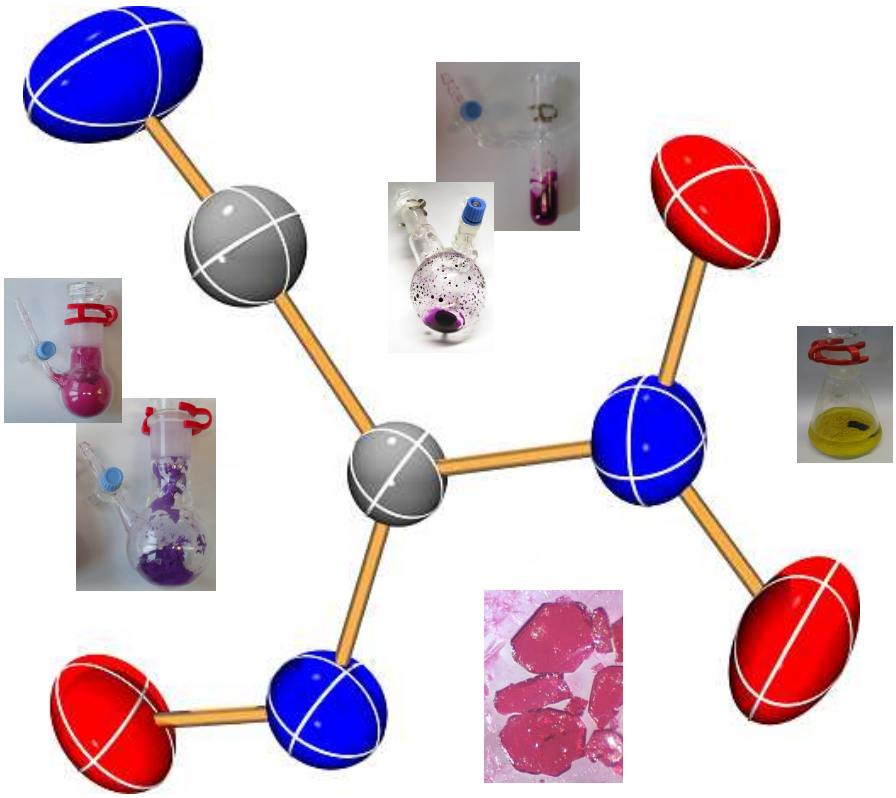
Harald Brand

Beiträge zur Chemie nichtlinearer Pseudohalogenide



2009

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Beiträge zur Chemie nichtlinearer Pseudohalogenide

Harald Brand

München

2009

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Prof. Dr. Axel Schulz betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 20. April 2009

.....

Dissertation eingereicht am 20. April 2009

1. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Schulz
2. Berichterstatter: Prof. Dr. K. Karaghiosoff

Mündliche Prüfung am .....

Danksagung

Mein besonderer Dank geht an Herrn Prof. Dr. Axel Schulz für die umfangreiche und vorbehaltlose Unterstützung und Betreuung bei der Durchführung aller notwendigen Arbeiten zu dieser Dissertation, für die vielen fachlichen Diskussionen, den gewährten wissenschaftlichen Freiraum und nicht zuletzt für die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen.

Herrn Prof. Dr. Ingo-Peter Lorenz, Frau Dr. Birgit Weber und Herrn Dr. Oliver Baron danke ich für die Betreuung während der Fertigstellung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff danke ich für die Zweitberichterstattung über die vorliegende Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Thomas M. Klapötke danke ich für die Nutzungsmöglichkeit unterschiedlicher Gerätschaften seiner Arbeitsgruppe. Mitarbeitern des Arbeitskreises Prof. Dr. Thomas M. Klapötke danke ich für die Durchführung von Messungen.

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Beck und Herrn Prof. Dr. Andreas Kornath danke ich für das entgegengebrachte fachliche Interesse an Teilen dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff, Herrn Dr. Burkhard Krumm und Herrn Peter Mayer danke ich für die Anfertigung der NMR-Spektren.

Mein weiterer Dank gilt Herrn Dr. Peter Mayer, Herrn Dr. Kurt Polborn, Herrn Dr. Alexander Villinger und den Mitarbeitern der Arbeitskreise von Herrn Prof. Dr. Peter Klüfers und Herrn Prof. Dr. Wolfgang Schnick für die Mühe bei der Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Dem Department Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians-Universität München danke ich für die finanzielle Unterstützung während der Entstehungszeit dieser Arbeit; insbesondere danke ich der Geschäftsstellenleiterin Frau Dr. Anja Haniel für ihre persönliche Fürsprache in den Departmentsitzungen. Darüber hinaus möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Thomas Carell bedanken, der sich für die Gewährung weiterer finanzieller Unterstützung durch CIPSM eingesetzt hat.

Bei Herrn Dr. Alexander Villinger, Herrn Dr. Christopher Hubrich, Herrn Dr. Hans-Christian Müller und Herrn Dr. Sebastian Herler möchte ich mich für die sehr gute Zusammenarbeit und das gute Arbeitsklima im Arbeitskreis bedanken.

Für ihren Eifer und ihr Interesse während der Anfertigung ihrer Zulassungsarbeiten danke ich den Lehramtsstudenten Herrn Tobias Danis und Herrn Frank Bekaj.

Darüber hinaus danke ich den Praktikanten Frau Ana Varja, Herrn Alexander Jazuk, Frau Caroline Gollub, Herrn Rainer Hartung, Herrn Jörg Lippstreu, Herrn Johannes Kobler und Herrn Oliver Baron für ihr Interesse und ihren Einsatz während ihrer Forschungspraktika.

Des Weiteren bedanke ich mich bei den Bachelorstudenten Frau Demetria Dolores Pérez Hernández, Herrn Jörn Martens, Frau Susanne Scheutzow, Herrn Thomas Soller und Herrn Markus Seibald für die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre und ihr Interesse während der Anfertigung ihrer Bachelorarbeiten.

Meinen Hilfskräften Frau Oxana Kuffner und Frau Martha Raschewa danke ich für ihre Einsatzbereitschaft während ihrer Tätigkeit.

Für die Hilfsbereitschaft in allen „Papierangelegenheiten“ danke ich Frau Edeltraud Gmeiner, Frau Renate Siebel, Frau Ilse Dick, Frau Beate Scholz, Frau Sabine Ferrara und Frau Irene Scheckenbach.

Zum Gelingen dieser Arbeit haben auch die technischen Assistenten und Mitarbeiter der Werkstätten und Analysenlabore des Departments Chemie und Biochemie mit der Durchführung von analytischen Messungen und vielen Geräteanfertigungen beigetragen. Dafür möchte ich mich an dieser Stelle recht herzlich bedanken.

Mein ganz persönlicher Dank gilt meinen Eltern und meiner Freundin Sabine für ihre uneingeschränkte Unterstützung, ohne die diese Arbeit nie zustande gekommen wäre.

Publikationen

Harald Brand, Peter Mayer, Kurt Polborn, Axel Schulz, Jan J. Weigand
Blue Alkali Dinitrosomethanides: Synthesis, Structure and Bonding
J. Am. Chem. Soc. **2005**, *127*, 1360-1.

Harald Brand, Peter Mayer, Axel Schulz, Jan J. Weigand
Nitro(nitroso)cyanomethanides
Angew. Chem. Int. Ed. **2005**, *44*, 3929-32; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3998-4001.

Harald Brand, Joel F. Liebman, Axel Schulz, Peter Mayer, Alexander Villinger
Nonlinear, Resonance-Stabilized Pseudohalides: From Alkali Methanides to Ionic Liquids of Methanides
Eur. J. Inorg. Chem. **2006**, 4294-308.

Harald Brand, Axel Schulz, Alexander Villinger
Forschungsbericht - Modern Aspects of Pseudohalogen Chemistry: News from CN- and PN-Chemistry
Z. anorg. allg. Chem. **2007**, *633*, 22-35.

Harald Brand, Christopher Hubrich, Kurt Polborn, Axel Schulz, Alexander Villinger
Redetermination of Bis(*S*-methylthiuronium)sulfate
Acta Cryst. **2007**, *E63*, o4733.

Harald Brand, Peter Mayer, Axel Schulz, Thomas Soller, Alexander Villinger
Synthesis and Structure of Monomeric, Trimeric and Mixed Phenylcyanamides
Chem. Asian J. **2008**, *3*, 1050-8.

Harald Brand, Joel F. Liebman, Axel Schulz
Cyano-, Nitro- and Nitrosomethane Derivatives: Structures and Gas-Phase Acidities
Eur. J. Org. Chem. **2008**, 4665-75.

Harald Brand, Axel Schulz, Alexander Villinger
Nitrosomethanides and Their Acids: Synthesis, Structure and Bonding
Buchkapitel in *The Chemistry of Hydroxylamines, Oximes and Hydroxamic Acids*
Zvi Rappoport & Joel F. Liebman (Eds.), Wiley & Sons Ltd, Chichester, **2009**.

A. Bernsdorf, H. Brand, R. Hellmann, M. Köckerling, A. Schulz, A. Villinger, K. Voss

Synthesis, Structure, and Bonding of Weakly Coordinating Anions Based on CN-Adducts

J. Am. Chem. Soc. **2009**, eingereicht.

Christopher Hubrich, Axel Schulz, Harald Brand, Alexander Villinger

Synthesis and Characterization of Benzonitrile-substituted Silyl Ethers

Phosphorus, Sulfur, Silicon and related Elements **2009**, eingereicht.

Harald Brand, Jörn Martens, Peter Mayer, Axel Schulz, Markus Seibald, Thomas Soller

Salts and Ionic Liquids of Resonance Stabilized Amides

Chem. Asian J. **2009**, eingereicht.

Der Menschheit tiefstes Verlangen nach Wissen ist
Rechtfertigung genug für unser kontinuierliches Fragen.

Stephen W. Hawking

Inhaltsverzeichnis

1 Allgemeiner Teil 6
1.1 Abkürzungen 6
1.2 Maßeinheiten 7

2 Einleitung 8
2.1 Definition des Begriffes Pseudohalogenid 8
2.2 Grimmscher Hydridverschiebungssatz 9
2.3 Definition der Begriffe isoelektronisch, isoster und isolobal 9
2.4 Herleitung von Pseudohalogenwasserstoffen und -halogeniden 10
2.5 Erweiterung des Pseudohalogenidkonzepts 11
2.6 Aufgabenstellung 12

3 Amide 14
3.1 Einführung - Bisheriger Kenntnisstand 14
3.2 Ergebnisse und Diskussion - Amide 19
3.2.1 Diformamid 19
3.2.1.1 Synthese und Eigenschaften von Diformamid 19
3.2.1.2 Struktur und Bindungsverhältnisse des Diformamids 21
3.2.1.3 Kristallstruktur von Diformamid 24
3.2.2 Alkalidiformylamide 26
3.2.2.1 Synthese und Eigenschaften von Alkalidiformylamiden 26
3.2.2.2 Struktur und Bindungsverhältnisse des Diformylamidanions 28
3.2.2.3 Kristallstruktur von Kaliumdiformylamid-18-Krone-6 30
3.2.3 Alkaliformylcyanamide und Silberformylcyanamid 33
3.2.3.1 Synthese von Alkaliformylcyanamiden und Silberformylcyanamid 33
3.2.3.2 Eigenschaften von Alkaliformylcyanamiden und Silberformylcyanamid 34
3.2.3.3 Struktur und Bindungsverhältnisse des Formylcyanamidanions 36
3.2.3.4 Kristallstruktur von Kaliumformylcyanamid-18-Krone-6 38
3.2.4 Phenylformylcyanamid 42
3.2.4.1 Synthese und Eigenschaften von Phenylformylcyanamid 42
3.2.4.2 Struktur und Bindungsverhältnisse des Phenylformylcyanamids 44
3.2.5 Alkalidicyanamide 48
3.2.5.1 Synthese und Eigenschaften von Alkalidicyanamiden 48
3.2.5.2 Struktur und Bindungsverhältnisse des Dicyanamidanions 50
3.2.5.3 Kristallstruktur von Lithiumdicyanamid-TMEDA 52
3.2.6 Phenyldicyanamid 54
3.2.6.1 Synthese und Eigenschaften von Phenyldicyanamid 54
3.2.6.2 Struktur und Bindungsverhältnisse des Phenyldicyanamids 57
3.2.6.3 Kristallstruktur von Phenyldicyanamid 60
3.2.7 Alkalinitrocyanamide und Bariumnitrocyanamid 63
3.2.7.1 Synthese von Alkalinitrocyanamiden und Bariumnitrocyanamid 63
3.2.7.2 Eigenschaften von Alkalinitrocyanamiden und Bariumnitrocyanamid 63
3.2.7.3 Struktur und Bindungsverhältnisse des Nitrocyanamidanions 65
3.2.7.4 Kristallstruktur von Natriumnitrocyanamid 68

4 Methanide **71**
4.1 Einführung - Bisheriger Kenntnisstand 71
4.2 Ergebnisse und Diskussion - Methanide 74
4.2.1 Alkali- und Ammoniumdinitrosomethanide **74**
4.2.1.1 Synthese von Alkali- und Ammoniumdinitrosomethaniden 74
4.2.1.2 Eigenschaften von Alkali- und Ammoniumdinitrosomethaniden 77
4.2.1.3 Struktur und Bindungsverhältnisse des Dinitrosomethanidanions 81
4.2.1.4 Kristallstruktur von Kaliumdinitrosomethanid 83
4.2.1.5 Kristallstruktur von Cäsiumdinitrosomethanid 85
4.2.2 Alkali- und Ammoniumnitrocyanmethanide **87**
4.2.2.1 Synthese von Alkali- und Ammoniumnitrocyanmethaniden 87
4.2.2.2 Eigenschaften von Alkali- und Ammoniumnitrocyanmethaniden 88
4.2.2.3 Struktur und Bindungsverhältnisse des Nitrocyanmethanidanions 89
4.2.2.4 Kristallstruktur von Cäsiumnitrocyanmethanid 92
4.2.3 Alkali- und Ammoniumnitro(nitroso)cyanmethanide **94**
4.2.3.1 Synthese von Alkali- und Ammoniumnitro(nitroso)cyanmethaniden 94
4.2.3.2 Eigenschaften von Alkali- und Ammoniumnitro(nitroso)cyanmethaniden 96
4.2.3.3 Struktur und Bindungsverhältnisse des Nitro(nitroso)cyanmethanidanions 103
4.2.3.4 Kristallstruktur von Kaliumnitro(nitroso)cyanmethanid 106
4.2.3.5 Kristallstruktur von Tetramethylammoniumnitro(nitroso)cyanmethanid 108

5 Ionische Flüssigkeiten **111**
5.1 Einführung - Bisheriger Kenntnisstand 111
5.2 Ergebnisse und Diskussion - Ionische Flüssigkeiten 112
5.2.1 Synthese von amidbasierenden Ionischen Flüssigkeiten **112**
5.2.2 Eigenschaften von amidbasierenden Ionischen Flüssigkeiten **112**
5.2.3 Synthese von methanidbasierenden Ionischen Flüssigkeiten **115**
5.2.4 Eigenschaften von methanidbasierenden Ionischen Flüssigkeiten **117**
5.2.5 Kristallstruktur von EMI^+NtNCM^- **121**

6 Zusammenfassung der Ergebnisse **125**
6.1 Amide (Kapitel 3) 125
6.2 Methanide (Kapitel 4) 126
6.3 Ionische Flüssigkeiten (Kapitel 5) 128
6.4 Ausblick 130

7 Experimenteller Teil **132**
7.1 Arbeitstechnik 132
7.2 Ausgangsverbindungen und Lösemittel 132
7.3 Analysemethoden 134
7.3.1 Elementaranalyse **134**
7.3.2 NMR-Spektroskopie **134**
7.3.3 Massenspektrometrie **134**
7.3.4 Infrarotspektroskopie **134**
7.3.5 Raman-Spektroskopie **135**
7.3.6 UV-Vis-Spektroskopie **135**

7.3.7 Thermische Analysen **135**
7.3.8 Einkristallröntgenstrukturanalyse **135**
7.3.9 Quantenchemische Berechnungen **136**
7.4 Darstellung von Ausgangsverbindungen 137
7.4.1 Methylnitrosolsäurelösung in Diethylether **137**
7.4.2 Cyanmethylnitrolsäurelösung in Diethylether **137**
7.4.3 Silbertricyanmethanid **137**
7.4.4 Silbernitrocyanmethanid **138**
7.4.5 Silberdinitrosomethanid **138**
7.4.6 Silbernitro(nitroso)cyanmethanid **138**
7.4.7 Kaliumdicyanmethanid **139**
7.5 Amide 140
7.5.1 Diformamid und Alkalidiformylamide **140**
7.5.1.1 Synthese von Diformamid 140
7.5.1.2 Synthese von Natriumdiformylamid 141
7.5.1.3 Synthese von Lithiumdiformylamid 141
7.5.1.4 Synthese von Kaliumdiformylamid 141
7.5.2 Alkaliformylcyanamide, Silber- und Phenylformylcyanamid **143**
7.5.2.1 Synthese von Natriumformylcyanamid 143
7.5.2.2 Synthese von Lithiumformylcyanamid 143
7.5.2.3 Synthese von Kaliumformylcyanamid 144
7.5.2.4 Synthese von Silberformylcyanamid 145
7.5.2.5 Synthese von Phenylformylcyanamid 145
7.5.3 Alkali- und Phenyldicyanamide **146**
7.5.3.1 Synthese von Lithiumdicyanamid 146
7.5.3.2 Synthese von Kaliumdicyanamid 147
7.5.3.3 Synthese von Phenyldicyanamid 148
7.5.3.4 Versuch der Darstellung von Phenylcyanocarbodiimid 149
7.5.4 Alkalinitrocyanamide und Bariumnitrocyanamid **149**
7.5.4.1 Synthese von Natriumnitrocyanamid 149
7.5.4.2 Synthese von Lithiumnitrocyanamid 150
7.5.4.3 Synthese von Cäsiumnitrocyanamid 150
7.5.4.4 Synthese von Bariumnitrocyanamid 151
7.6 Methanide 152
7.6.1 Alkalidinitrosomethanide und Tetramethylammonium-DNM **152**
7.6.1.1 Synthese von Kaliumdinitrosomethanid 152
7.6.1.2 Darstellung einer isopropanolischen Lithiumdinitrosomethanidlösung 153
7.6.1.3 Synthese von Natriumdinitrosomethanid 153
7.6.1.4 Synthese von Cäsiumdinitrosomethanid 154
7.6.1.5 Synthese von Tetramethylammoniumdinitrosomethanid 154
7.6.2 Alkalinitrocyanmethanide und Tetramethylammonium-NtCM **155**
7.6.2.1 Synthese von Kaliumnitrocyanmethanid 155
7.6.2.2 Synthese von Cäsiumnitrocyanmethanid 156
7.6.2.3 Synthese von Tetramethylammoniumnitrocyanmethanid 157
7.6.3 Alkalinitro(nitroso)cyanmethanide und $[Me_4N]^+NtNCM^-$ **157**
7.6.3.1 Synthese von Kaliumnitro(nitroso)cyanmethanid 157
7.6.3.2 Synthese von Cäsiumnitro(nitroso)cyanmethanid 158
7.6.3.3 Synthese von Tetramethylammoniumnitro(nitroso)cyanmethanid 159
7.7 Ionische Flüssigkeiten 160
7.7.1 Ionische Flüssigkeiten basierend auf Amiden **160**
7.7.1.1 Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumdiformylamid 160

7.7.1.2 Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumformylcyanamid 160
7.7.1.3 Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumnitrocyanamid 161
7.7.1.4 Synthese von 1-*n*-Butyl-3-methylimidazoliumdiformylamid 161
7.7.1.5 Synthese von 1-*n*-Butyl-3-methylimidazoliumformylcyanamid 162
7.7.1.6 Synthese von 1-*n*-Butyl-3-methylimidazoliumnitrocyanamid 162
7.7.1.7 Synthese von 1-*n*-Hexyl-3-methylimidazoliumdiformylamid 163
7.7.1.8 Synthese von 1-*n*-Hexyl-3-methylimidazoliumformylcyanamid 163
7.7.1.9 Synthese von 1-*n*-Hexyl-3-methylimidazoliumnitrocyanamid 164
7.7.1.10 Synthese von 1-*n*-Hexyl-3-methylimidazoliumdicyanamid 164
7.7.2 Ionische Flüssigkeiten basierend auf Methaniden 165
7.7.2.1 Synthese von 1-*n*-Butyl-3-methylimidazoliumtricyanmethanid 165
7.7.2.2 Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumnitrocyanmethanid 166
7.7.2.3 Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumdinitrosomethanid 166
7.7.2.4 Synthese von 1-*n*-Butyl-3-methylimidazoliumnitro(nitroso)cyanmethanid 167
7.7.2.5 Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumnitro(nitroso)cyanmethanid 167
7.7.2.6 Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumdicyanmethanid 168
7.7.2.7 Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumdinitromethanid 169

8 Anhang 170
8.1 Einkristallröntgenstrukturanalyse von Diformamid 170
8.1.1 Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung 170
8.1.2 Ausgewählte Geometrieparameter (Å, °) 170
8.1.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter (Å^2) 170
8.2 Einkristallröntgenstrukturanalyse von KDFA-18-Krone-6 171
8.2.1 Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung 171
8.2.2 Ausgewählte Geometrieparameter (Å, °) 171
8.2.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter (Å^2) 172
8.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse von KFCA-18-Krone-6 173
8.3.1 Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung 173
8.3.2 Ausgewählte Geometrieparameter (Å, °) 173
8.3.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter (Å^2) 174
8.4 Einkristallröntgenstrukturanalyse von LiDCA-TMEDA 175
8.4.1 Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung 175
8.4.2 Ausgewählte Geometrieparameter (Å, °) 175
8.4.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter (Å^2) 176
8.5 Einkristallröntgenstrukturanalyse von Phenyldicyanamid 177
8.5.1 Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung 177
8.5.2 Ausgewählte Geometrieparameter (Å, °) 177
8.5.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter (Å^2) 177
8.6 Einkristallröntgenstrukturanalyse von Natriumnitrocyanamid 178
8.6.1 Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung 178
8.6.2 Ausgewählte Geometrieparameter (Å, °) 178
8.6.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter (Å^2) 179
8.7 Einkristallröntgenstrukturanalyse von Kaliumdinitrosomethanid 179
8.7.1 Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung 179
8.7.2 Ausgewählte Geometrieparameter (Å, °) 180
8.7.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter (Å^2) 180

8.8 Einkristallröntgenstrukturanalyse von Cäsiumdinitrosomethanid 180
8.8.1 Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung 180
8.8.2 Ausgewählte Geometrieparameter (Å, °) 181
8.8.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter (Å^2) 181
8.9 Einkristallröntgenstrukturanalyse von Cäsiumnitrocyanmethanid 181
8.9.1 Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung 181
8.9.2 Ausgewählte Geometrieparameter (Å, °) 182
8.9.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter (Å^2) 182
8.10 Einkristallröntgenstrukturanalyse von Kalium-NtNCM 183
8.10.1 Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung 183
8.10.2 Ausgewählte Geometrieparameter (Å, °) 183
8.10.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter (Å^2) 183
8.11 Einkristallröntgenstrukturanalyse von $[Me_4N]^+NtNCM^-$ 184
8.11.1 Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung 184
8.11.2 Ausgewählte Geometrieparameter (Å, °) 184
8.11.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter (Å^2) 185
8.12 Einkristallröntgenstrukturanalyse von EMI^+NtNCM^- 186
8.12.1 Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung 186
8.12.2 Ausgewählte Geometrieparameter (Å, °) 186
8.12.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter (Å^2) 187
8.13 NMR-Daten der Imidazoliumkationen und des Kations $[Me_4N]^+$ 188

9 Literatur 189

1 Allgemeiner Teil

1.1 Abkürzungen

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Abkürzungen sind in den Tabellen 1 bis 5 aufgeführt.

Tab. 1 Allgemeine Abkürzungen.

(aq)	wässrig (*aqueous*)	*m/z*	Masse pro Ladung
(g)	gasförmig (*gaseous*)	Me	Methyl-
(l)	flüssig (*liquid*)	MO	*molecular orbital*
(s)	fest (*solid*)	MS	Massenspektrometrie
Abb.	Abbildung	NBO	Natürliches Bindungsorbital
abs.	absolut	NPA	Natürliche Populationsanalyse
AO	*atomic orbital*	NMR	*nuclear magnetic resonance*
Äq.	Äquivalent	Ph	Phenyl-
ber.	berechnet	rel.	relativ
BO	Bindungsordnung	RT	Raumtemperatur
bzw.	beziehungsweise	s.	siehe
ca.	circa	Sdp.	Siedepunkt
d	Abstand (*distance*)	Smp.	Schmelzpunkt
DFT	Dichtefunktionaltheorie	Tab.	Tabelle
DMSO	Dimethylsulfoxid	^{t}Bu	*tert*.-Butyl-
DSC	*differential scanning calorimetry*	TGA	Thermogravimetrische Analyse
DTA	Differential-Thermoanalyse	THF	Tetrahydrofuran
Et	Ethyl-	u.	und
exp.	experimentell	u.a.	unter anderem
gef.	gefunden	usw.	und so weiter
gem.	gemessen	vgl.	vergleiche
HOMO	*highest occupied molecular orbital*	*vs.*	*versus*
Lit.	Literatur	WW	Wechselwirkungen
LP	*lone pair*	zit.	zitierte
LUMO	*lowest unoccupied molecular orbital*	z.B.	zum Beispiel

Tab. 2 Abkürzungen bei Amiden und Methaniden.

A	amid	M	methanid
C	cyan	N	nitroso
D	Di bzw. di	Nt	Nitro bzw. nitro
F	Formyl bzw. formyl	T	Tri bzw. tri

Die Verwendung dieser Abkürzungen soll an folgenden Beispielen veranschaulicht werden: DFA für Diformylamid, FCA für Formylcyanamid, TCM für Tricyanmethanid und NtNCM für Nitro(nitroso)cyanmethanid.

Tab. 3 Abkürzungen bei 1,3-Dialkylimidazoliumkationen bzw. -salzen.

B	1-*n*-Butyl-	H	1-*n*-Hexyl-
E	1-Ethyl-	MI	3-methylimidazolium

Die Verwendung dieser Abkürzungen soll anhand des folgenden Beispiels veranschaulicht werden: BMI-Salz für 1-*n*-Butyl-3-methylimidazoliumsalz.

Tab. 4 Abkürzungen in der Schwingungsspektroskopie.

IR	Infrarot	br	*broad*
vs	*very strong*	ν	Valenzschwingung
s	*strong*	δ	Deformationsschwingung *in-plane*
m	*medium*	γ	Deformationsschwingung *out-of-plane*
w	*weak*	$_{s}$ (Index)	symmetrisch
vw	*very weak*	$_{as}$ (Index)	antisymmetrisch
sh	*shoulder*	$I_{rel.}$	relative Intensität

Tab. 5 Abkürzungen in der NMR-Spektroskopie.

δ	Chemische Verschiebung	m	Multiplett
s	Singulett	J	Kopplungskonstante
d	Duplett	ppm	*parts per million*
t	Triplett	$\Delta\nu^{1/2}$	Halbwertsbreite
q	Quartett		

1.2 Maßeinheiten

Die im international gültigen Einheitensystem (SI) geltenden Maßeinheiten werden in dieser Arbeit angewendet. Davon abweichende, in der Arbeit verwendete, Einheiten sind in Tab. 6 aufgeführt.

Tab. 6 Vom SI-System abweichende Maßeinheiten.

Größe	Symbol	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheit
Temperatur	°C	Grad Celsius	°C = K – 273.2
Länge	Å	Ångström	1 Å = $1.0 \cdot 10^{-10}$ m
Wellenzahl	cm^{-1}	reziproke Zentim.	1 cm^{-1} = $1.0 \cdot 10^{2}$ m^{-1}
Druck	bar, mbar	Bar, Millibar	1 bar = $1.0 \cdot 10^{5}$ Nm^{-2}, 1 mbar = $1.0 \cdot 10^{2}$ Nm^{-2}
Zeit	d, h	Tag, Stunde	1 d = 24 h = 1440 min = 86400 s, 1h = 60 min = 3600 s
	min	Minute	1 min = 60 s
Leistung	mW	Milliwatt	1 mW = $1.0 \cdot 10^{-3}$ W
Energie	cal	Kalorie	1 cal = 4.18 J
	eV	Elektronenvolt	1 eV = $1.6022 \cdot 10^{-19}$ J
	H	Hartree	1 H = 1 au = 27.2 eV = 627.5 kcal/mol = 2627.3 kJ/mol

2 Einleitung

2.1 Definition des Begriffes Pseudohalogenid

Der Begriff *Pseudohalogenid* wurde zuerst von Lothar Birckenbach[1a] im Jahre 1925 eingeführt und in den folgenden Jahren durch weitere experimentelle Beweise in einer Vielzahl von Veröffentlichungen untermauert.[1b-d]

Als Pseudohalogenide werden relativ kleine, einfach negativ geladene Moleküle bezeichnet, die sich zu den Halogenidanionen analog verhalten.[2,3] Es lassen sich mehrere allgemeine Kriterien für die Zugehörigkeit zu dieser Gruppe aufstellen:

1. Von Pseudohalogeniden leiten sich Pseudohalogenwasserstoffsäuren HX, wie z.B. HN_3, und in Verbindung mit Kationen M^{n+} Salze der Stöchiometrie $M(X)_n$ ab.
2. Mit Ag^+, Hg_2^{2+} und Pb^{2+} bilden Pseudohalogenidanionen schwerlösliche Salze.
3. Oxidationsmittel überführen Pseudohalogenidionen X^- in die entsprechenden Radikale ($X\cdot$), welche zu Pseudohalogenen X-X dimerisieren können, z.B. Thiocyanat SCN^- über $SCN\cdot$ in Dithiocyan NCS-SCN. Dabei ist auch die Bildung von Interpseudohalogenverbindungen möglich. Pseudohalogene zeigen gegenüber Doppelbindungen Additionsverhalten.
4. Aus Pseudohalogenen können unter Disproportionierung in wässrig-alkalischer Lösung wiederum zwei verschiedene Pseudohalogenidanionen entstehen, wie z.B. Cyanid CN^- und Cyanat OCN^- aus Dicyan NC-CN.

Diese Kriterien werden jedoch nicht von jedem Pseudohalogenid immer vollständig erfüllt. So sind zwar viele Pseudohalogenide, wie z.B. CN^-, CNO^-, N_3^-, OCN^- und SCN^-, bekannt und relativ stabil, aber die entsprechenden Pseudohalogenwasserstoffsäuren, Pseudohalogene und Interpseudohalogene sind thermodynamisch sehr instabil bezüglich N_2-/CO-Eliminierung, Polymerisation bzw. völliger Zersetzung, wie beispielsweise HN_3, HCNO, OCN-NCO und NC-SCN, oder sind gänzlich unbekannt, wie z.B. N_3-N_3.

Die Anionen CN^-, CNO^-, N_3^-, OCN^- und SCN^- können als klassische lineare Pseudohalogenide zusammengefasst werden.

2.2 Grimmscher Hydridverschiebungssatz

Eine Grundlage zur Herleitung komplexerer, nichtlinearer Pseudohalogenide stellt der von Hans G. Grimm bereits 1925 aufgestellte *Grimmsche Hydridverschiebungssatz* dar.[4,5] Diese Regel besagt: Durch die Anlagerung von n Wasserstoffatomen bilden Atome sogenannte Pseudoatome, die formal die Eigenschaften von Atomen aufweisen, die im Periodensystem n Stellen rechts neben den Ausgangsatomen stehen. Wie man in Abbildung 1 erkennen kann, lassen sich beispielsweise folgende Analogien aufstellen: Die „Pseudoelemente“ OH bis CH_3 treten wie das Element F bevorzugt in Form einwertig negativer Ionen auf, dagegen treten die „Pseudoelemente“ NeH bis CH_5[6] wie das Element Na bevorzugt in Form einwertig positiver Ionen auf.

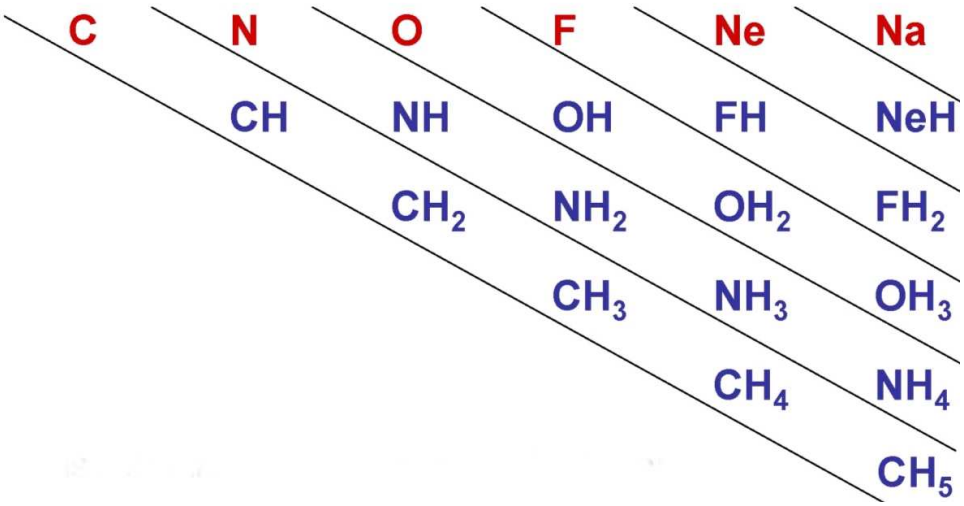


Abb. 1 Schema des Grimmschen Hydridverschiebungssatzes.[5]

Innerhalb der senkrechten Spalten in Abbildung 1 sind die Atome mit den Pseudoatomen bzw. sind die Pseudoatome untereinander isoelektronisch, aber nicht isoster. Der Grimmsche Hydridverschiebungssatz macht auch plausibel, warum sich Fluorid- und Hydroxidionen in Silicaten, Phosphaten usw. gegenseitig vertreten können.

2.3 Definition der Begriffe isoelektronisch, isoster und isolobal

Als *isoelektronisch* bezeichnet man zwei Teilchen (zwei Atome, zwei Ionen, zwei Moleküle oder ein Atom und ein Ion bzw. ein Molekül und ein Ion), wenn sie die gleiche Zahl und Anordnung der Elektronen aufweisen, obwohl sie aus verschiedenen Isotopen, Elementen oder „Pseudoelementen“ (siehe Abschnitt 2.2) bestehen bzw. zusammengesetzt sind, wie zum Beispiel: H, D; O^{2-}, F^-; N≡N, HC≡CH; Ne, Na^+ oder HF, OH^-.[5]

Zwei Moleküle bzw. Ionen bezeichnet man seit 1919 nach Irving Langmuir als *isoster*, wenn sie nicht nur isoelektronisch sind, sondern sich darüber hinaus in der Anzahl der Atome und in der Gesamtladung gleichen.[5,7] So sind beispielsweise Moleküle wie Kohlenmonoxid und Distickstoff, Kohlendioxid und Distickstoffmonoxid bzw. Ionen wie das Azidion und das Isocyanation isoster.

Zwei Molekülfragmente werden nach Roald Hoffmann seit 1976 *isolobal* (von griechisch: isos = gleich und lobos = Lappen) genannt, wenn sie sich in Anzahl, Symmetrie, Energie und Gestalt ihrer Grenzorbitale ähnlich sind und wenn diese mit der gleichen Zahl von Elektronen besetzt sind.[5,8] So ist zum Beispiel das $Mn(CO)_5$-Fragment isolobal zum CH_3-Fragment. Das CH_3-Fragment ist aber auch isolobal zum NH_2-Fragment, sowie zum OH- und SH-Fragment. Die Isolobalanalogie gestattet eine einheitliche Betrachtung anorganischer, organischer und metallorganischer Strukturen.

2.4 Herleitung von Pseudohalogenwasserstoffen und -halogeniden

Ausgehend von binären Nichtmetallhydriden, wie zum Beispiel CH_4, NH_3 und H_2O, lassen sich durch eine einfache Näherung die korrespondierenden Wasserstoffsäuren der klassischen linearen Pseudohalogenide herleiten, indem man isolobale (z.B. HO–/–CN in HOCN, HN=/=N=N in HN_3, HO–/HS– in HOCN/HSCN), isoelektronische (z.B. HC≡/≡N in HCN) oder sogar isostere Fragmente (z.B. =N=N/=C=O in HN_3/HNCO) kombiniert bzw. substituiert.

Wenn man allerdings von den isoelektronischen, vom Grimmschen Hydridverschiebungssatz abgeleiteten Ionen CH_3^-, NH_2^- und OH^- ausgeht, die einerseits alle relativ stark basisch sind (ähnlich wie F^-), aber andererseits untereinander auch starke Unterschiede in der Basizität aufweisen, und alle H-Atome gegen die elektronenziehende mesomeriefähige Gruppe CN austauscht, gelangt man zu einer homologen Reihe resonanzstabilisierter Pseudohalogenidionen OCN^-, $N(CN)_2^-$ und $C(CN)_3^-$, bei welchen sich die basischen Eigenschaften untereinander angeglichen und auf das Niveau von X^--Ionen, mit X = Cl, Br und I, abgeschwächt haben. Diese etwas kompliziertere Herleitung führt nun einerseits zu etwas komplexeren Strukturen, hier nämlich zu den beiden nichtlinearen Pseudohalogeniden Dicyanamid und Tricyanmethanid. Andererseits bietet diese Herangehensweise den Vorteil, das sich von ihr ein allgemeines Bauprinzip, vor allem für nichtlineare Pseudohalogenide vom Amid- und Methanidtyp, ablei-

ten lässt: Amide und Methanide des Typs $\mathbf{NR_2^-}$ bzw. $\mathbf{CR_3^-}$ (auch R^INR^-, $R^ICR_2^-$, $(R^I)_2CR^-$ und OR^-) erhält man durch reine Variation von R = elektronenziehende, meist mesomeriefähige Gruppe, wie z.B. R = NO, NO_2, R^ICO, R^ISO_2, $(R^I)_2PO$, $R^{Ia}R^{Ib}PO$, C_6F_5, CF_3 usw. (teilweise mit R^I = H, Alkyl oder Aryl). Gemischt substituierte Amide und Methanide erhält man durch Variation und Permutation von verschiedenen R-Gruppen: $\mathbf{NR_aR_b^-}$, $\mathbf{CR_a(R_b)_2^-}$, $\mathbf{C(R_a)_2R_b^-}$, $\mathbf{CR_aR_bR_c^-}$ und auch $\mathbf{R^ICR_aR_b^-}$ bzw. $\mathbf{R^{Ia}R^{Ib}CR^-}$.

2.5 Erweiterung des Pseudohalogenidkonzepts

Wie bereits in Abschnitt 2.4 angedeutet, lässt sich das Konzept der Pseudohalogenide auf nichtlineare und sogar nichtplanare Systeme, wie z.B. Dinitramid $N(NO_2)_2^-$,[9] ausweiten. Erweiterbar ist das Konzept der Pseudohalogenide auch durch den Einbau von schwereren Elementen, wie die folgenden Beispiele zeigen: $SeCN^-$, $TeCN^-$ und $P(CN)_2^-$.[2,10,11] Diese Pseudohalogenide sind allerdings instabiler, weil mit schwereren Atomen die Resonanzstabilisierung nicht so gut möglich ist. Darüber hinaus kann man auch durch die Derivatisierung von Pseudohalogeniden, z.B. mit Schwefelkohlenstoff CS_2, zu neuen Pseudohalogeniden gelangen. So wurde zum Beispiel bereits 1915 das Salz $Na^+[CS_2N_3]^-$ von F. Sommer dargestellt.[12a] Das zugehörige Pseudohalogen[12b] $(CS_2N_3)_2$ und die entsprechende Pseudohalogenwasserstoffsäure[12c] HCS_2N_3 wurden ebenfalls synthetisiert. Neuere Arbeiten von Klapötke *et al.* zeigten schließlich, dass die CS_2N_3-Einheit einen fünfgliedrigen 1-Thia-2,3,4-triazolring enthält.[13] Außerdem lässt sich das Pseudohalogenidkonzept formal erweitern, wenn man die Kriterien von Abschnitt 2.1 bei einigen anorganischen Sauerstoffverbindungen und einer ganzen Reihe organischer Stoffe streng anwendet.[2] Ein paar Beispiele hierfür sind in der Tabelle 7 einem typischen nichtlinearen Pseudohalogenid, dem Tricyanmethanid, gegenübergestellt.

Tab. 7 Beispiele für nichtklassische Pseudohalogenide.

Pseudohalogenid	Pseudohalogenwasserstoffsäure	Silberpseudohalogenid (schwerlöslich)	Halogenpseudohalogenverbindung[a]	Pseudohalogen
Tricyanmethanid	$H\text{-}N{=}C{=}C(CN)_2$	$Ag^+[C(CN)_3]^-$	$(NC)_3C\text{-}Br$	$(NC)_3C\text{-}C(CN)_3$
Nitrit	$H\text{-}O\text{-}N{=}O$[b]	$Ag^+[NO_2]^-$	$O_2N\text{-}Cl$	$O_2N\text{-}NO_2$
Chlorit	$H\text{-}O\text{-}Cl{=}O$[b]	$Ag^+[ClO_2]^-$	$O_2Cl\text{-}Cl$[c]	$(OClO)_2$
Acetat	$H\text{-}O(O)C\text{-}CH_3$	$Ag^+[H_3C\text{-}CO_2]^-$	$H_3C\text{-}C(O)O\text{-}Br$	$(H_3C\text{-}C(O)O)_2$
1-Propinid	$H\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH_3$	$Ag^+[H_3C\text{-}C{\equiv}C]^-$	$H_3C\text{-}C{\equiv}C\text{-}Cl$	$(H_3C\text{-}C{\equiv}C)_2$
Phthalimid	$H\text{-}N(CO)_2C_6H_4$	$Ag^+[H_4C_6(CO)_2N]^-$	$H_4C_6(CO)_2N\text{-}Br$	$(H_4C_6(CO)_2N)_2$

[a] Jeweils ein Beispiel; [b] existiert nur in Verdünnung; [c] kurzlebig.

2.6 Aufgabenstellung

Im ersten Teil dieser Arbeit sollen Verbindungen der vier amidbasierenden nichtlinearen Pseudohalogenide - Diformylamid, Formylcyanamid, Dicyanamid und Nitrocyanamid - synthetisiert und umfassend charakterisiert werden. Im Rahmen der umfassenden Charakterisierung soll insbesondere die thermische Stabilität dieser Amidverbindungen bezüglich Verdampfung, Trimerisierung[2,14] bzw. Zersetzung untersucht werden.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit drei Vertretern nichtlinearer Pseudohalogenide aus der Gruppe der Methanide. Zum einen sollen Dinitrosomethanide ($M[HC(NO)_2]$; M = Alkalimetall, R_4N; R = Alkylrest), welche mit den Alkalinitrosolaten ($M[RC(NO)_2]$, M = Alkalimetall, R = organischer Substituent) verwandt sind, deren Synthese H. Wieland bereits vor fast 100 Jahren in einer Reihe von Veröffentlichungen beschrieb,[15] dargestellt und eingehend untersucht werden. Des Weiteren sollen Darstellung und Charakterisierung der Nitrocyanmethanide ($M[HC(NO_2)CN]$; M = Alkalimetall, R_4N; R = Alkylrest) Gegenstand des Interesses sein. Darüber hinaus sollen die Synthetisierbarkeit und, wenn diese gegeben ist, die Eigenschaften der Nitro(nitroso)cyanmethanide ($M[C(NO_2)(NO)CN]$; M = Alkalimetall, R_4N; R = Alkylrest) untersucht werden, deren zugrunde liegende Säure, die Cyanmethylnitrolsäure, bereits 1909 von W. Steinkopf postuliert wurde.[16]

Abschließend sollen durch Kombination nichtlinearer Pseudohalogenidionen, hauptsächlich Anionen aus den oben genannten Teilen dieser Arbeit, mit unsymmetrischen 1,3-Dialkylimidazoliumkationen[17] neue Ionische Flüssigkeiten, d.h. Salze, deren Schmelzpunkte unter 100 °C liegen, dargestellt und umfassend charakterisiert werden. Ausgehend von amidbasierenden nichtlinearen Pseudohalogeniden sollen im Einzelnen folgende 1-Ethyl-3-methylimidazoliumsalze EMI^+X^- (X^- = $[N(CHO)_2]^-$, $[N(CHO)CN]^-$ und $[N(NO_2)CN]^-$), 1-*n*-Butyl-3-methylimidazoliumsalze BMI^+Y^- (Y^- = $[N(CHO)_2]^-$, $[N(CHO)CN]^-$ und $[N(NO_2)CN]^-$) und schließlich 1-*n*-Hexyl-3-methylimidazoliumsalze HMI^+Z^- (Z^- = $[N(CN)_2]^-$, $[N(CHO)_2]^-$, $[N(CHO)CN]^-$ und $[N(NO_2)CN]^-$) synthetisiert und untersucht werden. Darüber hinaus sollen ausgehend von den methanidbasierenden nichtlinearen Pseudohalogeniden die folgenden 1-Ethyl-3-methylimidazoliumsalze EMI^+X^- (X^- = $[HC(CN)_2]^-$, $[HC(NO_2)CN]^-$, $[HC(NO_2)_2]^-$, $[HC(NO)_2]^-$ und $[C(NO_2)(NO)CN]^-$) und schließlich die 1-*n*-Butyl-3-methylimidazoliumsalze BMI^+Y^- (Y^- = $[C(CN)_3]^-$ und $[C(NO_2)(NO)CN]^-$) dargestellt und charakterisiert werden.

Aufgaben dieser Arbeit sind neben der Charakterisierung bekannter Verbindungen vor allem die Synthese und systematische Charakterisierung neuer amidbasierender sowie neuer methanidbasierender nichtlinearer Pseudohalogenidverbindungen. Die Untersuchung der Struktur sowie des chemischen Verhaltens der Verbindungen soll zum einen durch schwingungsspektroskopische Methoden (Raman und IR), kernmagnetische Resonanzspektroskopie, Massenspektrometrie und thermische Analysen (DSC bzw. DTA/TGA), zum anderen durch Röntgenbeugung an geeigneten Einkristallen erfolgen. Außerdem sollen die Nitrosomethanide sowie die methanidbasierenden Ionischen Flüssigkeiten mit Hilfe der UV-Vis-Spektroskopie untersucht werden. Teile der erhaltenen Daten sollen zudem mit den Ergebnissen von ab-initio- und DFT-Rechnungen verglichen werden. Darüber hinaus sollen mit Hilfe von quantenmechanischen Rechnungen die Bindungsverhältnisse innerhalb der synthetisierten Moleküle aufgeklärt und charakterisiert werden. Dadurch soll sowohl der Zusammenhang zwischen Struktur und chemischer Bindung als auch zwischen Ladungsverteilung und Reaktivität erklärt werden.

3 Amide

3.1 Einführung - Bisheriger Kenntnisstand

Das erste bekannt gewordene Alkalidiformylamid, das Natriumdiformylamid, wurde erstmals 1967 von E. Allenstein und V. Beyl dargestellt.[18] Das amidbasierende nichtlineare Pseudohalogenid Diformylamid $[N(CHO)_2]^-$ erfüllt fast alle in Abschnitt 2.1 beschriebenen Kriterien. Die freie Säure, das Diformamid $HN(CHO)_2$, ist bekannt und bisher mit Hilfe der IR-, der Mikrowellen- und der ^{1}H-NMR-Spektroskopie näher untersucht worden.[18,19,20] Wie erwartet ist das Silbersalz schwerlöslich.[21] Neben dem Natriumsalz und der freien Säure konnten E. Allenstein und V. Beyl eine relativ instabile Halogenpseudohalogenverbindung, das Bromdiformylamid, in geringer Ausbeute darstellen.[18] Das entsprechende Pseudohalogen Tetraformylhydrazin ist ebenfalls schon länger bekannt und durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert worden.[22]
Nach einem Patent von Evans *et al.* aus dem Jahre 1997 kann Natriumdiformylamid technisch aus Natriummethanolat und Formamid in einem Lösemittelgemisch aus Toluol und Methanol bei bis zu 110 °C hergestellt werden (Gleichung 1).[23]

$$NaOCH_3 + 2\ H_2NCHO \rightarrow Na[N(CHO)_2] + NH_3 + H_3COH \qquad \textbf{Gleichung 1}$$

Natriumdiformylamid findet ähnlich wie Kaliumphthalimid vielfache Verwendung in der organischen Chemie als Reagenz in der Gabrielsynthese.[24] Daher verwundert es kaum, dass in der neueren Literatur hauptsächlich von organischen kovalenten Diformylamidverbindungen die Rede ist und anorganische kovalente Diformylamidverbindungen, wie beispielsweise auch die bekannten Verbindungen Diformamid $HN(CHO)_2$ und Bromdiformylamid $BrN(CHO)_2$, in den Hintergrund treten.

Über Alkaliformylcyanamide ist bisher sehr wenig bekannt geworden. Nach einer Offenlegungsschrift der ehemaligen SKW Trostberg AG (heute ein Teil der Evonik Industries AG) aus dem Jahre 1979 lässt sich Natriumformylcyanamid technisch aus Natriumhydrogencyanamid und Ethylformiat in siedender methanolischer Lösung herstellen (Gleichung 2).[25] Charakterisiert wurde das Natriumformylcyanamid dieser Offenlegungsschrift zufolge lediglich durch eine Elementaranalyse und einen Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt von ca. 254 °C.

$$Na[HNCN] + H_5C_2OCHO \rightarrow Na[N(CHO)CN] + H_5C_2OH \qquad \textbf{Gleichung 2}$$

Im Jahre 2000 beschrieb eine japanische Arbeitsgruppe die Verwendung von Natrium- bzw. Kaliumformylcyanamid als Edukt in Heterocyclensynthesen.[26] Schwermetallformylcyanamide sind bislang unbekannt. Wenn man von fünf theoretischen Abhandlungen absieht, in denen das freie Formylcyanamid Erwähnung findet,[27] treten anorganische kovalente Formylcyanamidverbindungen in der neueren Literatur nicht in Erscheinung. Aus der Gruppe der organischen kovalenten Formylcyanamide werden immerhin zwei Verbindungen, das 3,4-Dichlorphenyl-[28] und das Methylformylcyanamid,[29] in der Literatur beschrieben.

Von W. Madelung und E. Kern wurde erstmals 1922 ein Alkalidicyanamid, das Natriumdicyanamid, dargestellt.[30] Von den in Abschnitt 2.1 beschriebenen Kriterien erfüllt das amidbasierende nichtlineare Pseudohalogenid Dicyanamid $[N(CN)_2]^-$ bisher nur ein Kriterium, so sind die Schwermetallsalze, insbesondere das Silber(I)-, das Quecksilber(I)- und das Blei(II)-salz, wie erwartet relativ schwerlöslich.[2,30,31] Weder die freie Pseudohalogenwasserstoffsäure Dicyanamid, noch ein entsprechendes Pseudohalogen oder irgendeine Interpseudohalogenverbindung ist bislang in wägbaren Mengen isoliert worden.
Natriumdicyanamid kann technisch nach einem Patent von F. Thalhammer und H. Trautz aus dem Jahre 2000 durch Einleitung von gasförmigem Chlorcyan in eine Mischung aus Natriumhydrogencyanamid und Natronlauge hergestellt werden (Gleichung 3).[32]

$$Na[HNCN] + NaOH\ (aq) + ClCN\ (g) \rightarrow Na[N(CN)_2] + NaCl + H_2O \qquad \textbf{Gleichung 3}$$

Bereits 1922 erkannten W. Madelung und E. Kern, dass das Natriumdicyanamid bei „dunkler Rotglut“ zu Trinatriumtricyanmelaminat trimerisiert (Abbildung 2).[14a] Die Arbeitsgruppe um A. P. Purdy untersuchte 1997 im Rahmen von Studien zur Darstellung und den Eigenschaften von Lithiumdicyanamid erstmalig diese Trimerisierungsreaktion thermoanalytisch.[14b] Purdy und Mitarbeiter konnten dabei unter anderem mit DSC-Messungen zeigen, dass das Natriumdicyanamid im Temperaturbereich von 280 - 400 °C und das Lithiumdicyanamid im Temperaturbereich von 260 - 380 °C trimerisiert. Arbeiten von Schnick *et al.* aus den Jahren 1998

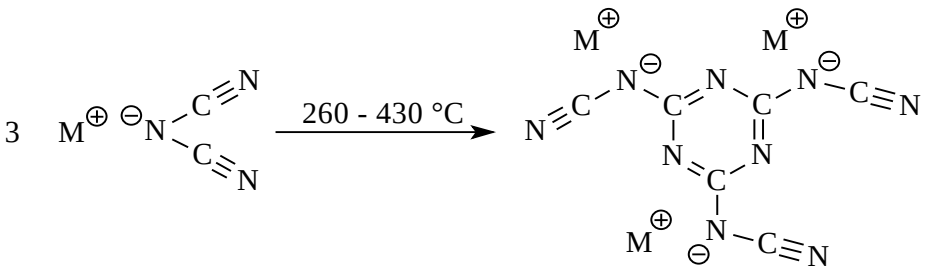


Abb. 2 Trimerisierung von Alkalidicyanamiden (M = Li, Na, K und Rb).[2,14]

und 2000 bestätigten die Annahmen von W. Madelung und E. Kern und die Angaben von Purdy *et al.* zur Trimerisierung von Natriumdicyanamid.[14c,14d] Darüber hinaus lieferten diese Arbeiten von Schnick *et al.* viele interessante Ergebnisse zu Natriumdicyanamid (u.a. IR-Daten, DSC-Messungen zu einem reversiblen Phasenübergang und Pulverdiffraktogramme der beiden Phasen), zu dessen Trimerisierung (u.a. DSC-Messungen zur Irreversibilität dieser Feststoffreaktion) und zum Trinatriumtricyanmelaminat (u.a. ein Pulverdiffraktogramm der wasserfreien Verbindung, ein Pulverdiffraktogramm und eine Einkristallröntgenstrukturanalyse des Trihydrats). Eine weitere Veröffentlichung von Schnick *et al.* aus dem Jahre 2001 zur Darstellung und den Eigenschaften von Kalium- und Rubidiumdicyanamid beschäftigte sich im Besonderen mit der jeweiligen Trimerisierung zu Trikaliumtricyanmelaminat bzw. zu Trirubidiumtricyanmelaminat (siehe dazu auch Abb. 2 auf der vorherigen Seite).[14e] Schnick und Mitarbeiter beschrieben darin unter anderem, dass das Kaliumdicyanamid bei 232 °C schmilzt, im Temperaturbereich von 310 - 430 °C dessen Anionen trimerisieren und die Schmelze während der Bildung des Trikaliumtricyanmelaminats erstarrt. Für Rubidiumdicyanamid fanden Schnick und Mitarbeiter einen Schmelzpunkt von 190 °C und einen Temperaturbereich von 260 - 370 °C für die Trimerisierung seiner Anionen, wobei auch hier die Schmelze erstarrt. Das Cäsiumdicyanamid wurde von P. Starynowicz bereits 1991 durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert.[33] Den Angaben von Schnick und Mitarbeitern zufolge ist allerdings das Tricäsiumtricyanmelaminat nicht existent.[14c]

Wenn man in der neueren Literatur bevorzugt nach anorganischen ionischen Dicyanamidverbindungen sucht findet man weitere Publikationen der Arbeitsgruppe um W. Schnick, die sich mit Erdalkalidicyanamiden,[34] Ammoniumdicyanamid,[35] Guanidiniumdicyanamid,[36] Seltenerdenmetalldicyanamiden[37] und Guanylharnstoffdicyanamid[38] beschäftigen.

Nicht unerwähnt bleiben soll, dass von dem nichtlinearen Pseudohalogenid Dicyanamid seit langem auch eine umfangreiche Komplexchemie mit den Übergangsmetallen bekannt ist,[2] welche ebenfalls in einer großen Anzahl von Veröffentlichungen in der neueren Literatur thematisiert wird.[39]

Wenn man allerdings die neueste Literatur zum nichtlinearen Pseudohalogenid Dicyanamid betrachtet, dann fällt auf, dass die anorganischen ionischen Dicyanamide und die Übergangsmetalldicyanamidkomplexe gegenüber den dicyanamidbasierenden Ionischen Flüssigkeiten,[40] also gegenüber organischen ionischen Dicyanamidverbindungen, sehr stark in den Hintergrund treten.

Bei kovalenten Dicyanamidverbindungen, anorganischen wie organischen, muss man beachten, dass es zwei Bindungsisomere gibt.[2] Einerseits kann die Dicyanamidgruppe über das

Amidstickstoffatom mit dem Substituenten R verknüpft sein (Abb. 3A). Andererseits ist es möglich, dass der Substituent R über ein Nitrilstickstoffatom mit der Dicyanamidgruppe verbunden ist (Abb. 3B). Man bezeichnet die Verbindungen im ersten Fall als Dicyanamide und im zweiten Fall als Cyanocarbodiimide.

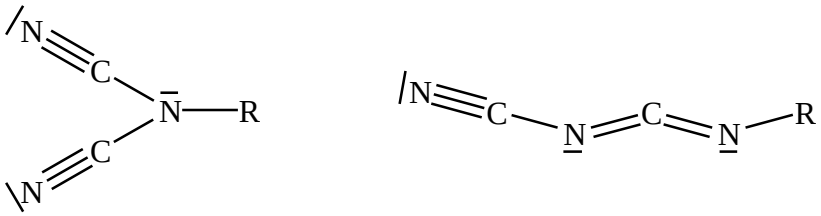


Abb. 3 Ein Dicyanamid **A** und ein Cyanocarbodiimid **B**.[2]

Über anorganische kovalente Dicyanamid- bzw. Cyanocarbodiimidverbindungen war lange Zeit außer der Instabilität[2,30] des freien Dicyanamids $HN(CN)_2$ bezüglich Hydrolyse und Polymerisation wenig bekannt. Kürzlich wurde allerdings von einer stabilen, weil polymeren, Form des Dicyanamids berichtet, die bei der Hochdrucksynthese einkristallin anfällt,[41] und in einer Arbeit aus dem Jahre 2003 wurde das monomere Dicyanocarbodiimid in der Tieftemperatur-Stickstoff-Matrix generiert und charakterisiert.[42]

Im Gegensatz zu den anorganischen weisen die elementorganischen und organischen monomeren kovalenten Dicyanamid- bzw. Cyanocarbodiimidverbindungen teilweise eine beachtliche Stabilität auf, daher ist auch wesentlich mehr zu diesen beiden Verbindungsklassen publiziert worden.

Eine große Anzahl von Veröffentlichungen zu den elementorganischen kovalenten Dicyanamid- bzw. Cyanocarbodiimidverbindungen, darunter hauptsächlich Monomere, stammt von der Arbeitsgruppe um H. Köhler,[2] die sich im Zeitraum von 1968 bis 1989 mit zinn-, silicium- und phosphororganischen kovalenten Dicyanamid- bzw. Cyanocarbodiimidverbindungen beschäftigte.[43,44,45] Darunter befindet sich eine Arbeit in der H. Köhler und W. Beck neben einer zinnorganischen auch eine germanium- und eine bleiorganische Cyanocarbodiimidverbindung synthetisierten und charakterisierten.[43b]

Die Arbeiten zu den monomeren organischen kovalenten Verbindungen befassen sich fast ausschließlich mit Dicyanamiden. Eine einzige Ausnahme stellt die Publikation von H. Köhler und L. Jäger aus dem Jahre 1988 dar, in welcher Phenyldicyanamid und Phenylcyanocarbodiimid beschrieben wurden.[46] Die erste Arbeit zu monomeren Aryldicyanamiden stammt von J. Biechler aus dem Jahre 1935.[47] Die ersten monomeren Alkyldicyanamide wurden erst 1972 von P. H. Benders und J. Th. Hackmann beschrieben.[48] Neuere Arbeiten beschäftigen

sich hauptsächlich mit der elektro- und polymerchemischen Anwendung von Aryl- und Alkyldicyanamiden.[49]

Als erstes Alkalinitrocyanamid wurde Kaliumnitrocyanamid im Rahmen von Untersuchungen zur Darstellung von Diazokohlenwasserstoffverbindungen ausgehend von *N*-Alkyl-*N*-nitroso-*N'*-nitroguanidinen zuerst von der Arbeitsgruppe um A. F. McKay isoliert, welche auch dessen explosive Eigenschaften erkannte.[50] Wenn man eine Verwendungsmöglichkeit für Diazomethan hat, ist die Vorschrift von M. Ghazi zur Darstellung von Alkalinitrocyanamiden, M[N(NO_2)(CN)] (M = Alkalimetall), welche von *N*-Methyl-*N*-nitroso-*N'*-nitroguanidin und wässriger Alkalimetallhydroxidlösung ausgeht, empfehlenswert (Abbildung 4).[51]

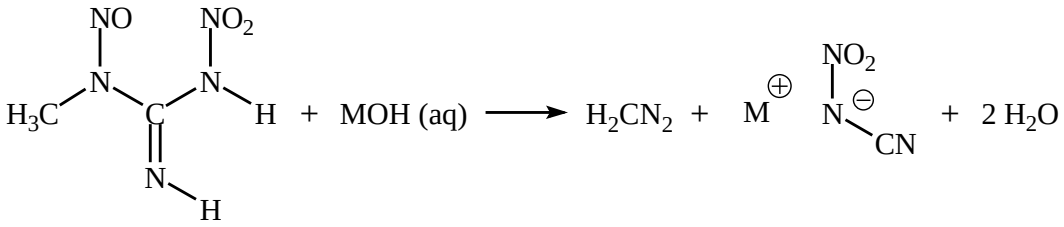


Abb. 4 Darstellung von Alkalinitrocyanamiden (M = Alkalimetall) nach M. Ghazi.[51]

Eine andere Darstellungsmethode für Natrium- bzw. Kaliumnitrocyanamid, welche von *S*-Methyl-*N*-nitroisothioharnstoff [52] und Natrium- bzw. Kaliumhydroxid ausgeht, wurde 2003 von A. M. Astachov *et al.* im Seminar „New Trends in Research of Energetic Materials“ in Pardubice (Tschechien) vorgestellt.[53] Samuel R. Harris untersuchte eine Reihe von Alkali-, Erdalkali- und Schwermetallnitrocyanamiden auf ihre Verwendbarkeit als Primärsprengstoffe.[54] Die von S. R. Harris dargestellten Nitrocyanamide wurden ausschließlich durch Elementaranalyse charakterisiert. Die Idee von S. R. Harris, Nitrocyanamide als Primärsprengstoffe zu verwenden, wurde 2005 von D. A. Pile und J. J. Henry Jr. in einem Patent wieder aufgegriffen.[55]

Als einzige anorganische kovalente Nitrocyanamidverbindung wurde bisher die Pseudohalogenwasserstoffsäure, das Nitrocyanamid HN(NO_2)CN, als Monohydrat beschrieben.[54] Zu elementorganischen kovalenten Nitrocyanamidverbindungen gibt es bisher nur eine Arbeit von Jäger *et al.* aus dem Jahre 1997, in der zwei zinnorganische Verbindungen, allerdings vom Nitrocarbodiimidtyp, behandelt wurden.[56] Über organische kovalente Verbindungen, alle vom Nitrocyanamidtyp, wurde in vier Publikationen berichtet, die aus den Jahren 1957, 1988 und 1989 stammen.[57]

3.2 Ergebnisse und Diskussion - Amide

3.2.1 Diformamid

3.2.1.1 Synthese und Eigenschaften von Diformamid

Zur Synthese von Diformamid versetzten E. Allenstein und V. Beyl unter anderem eine Suspension von reinem Natriumdiformylamid in Diethylether mit einer Chlorwasserstofflösung in Diethylether bei 0 °C.[18] Da die Verwendung einer etherischen Chlorwasserstofflösung unpraktikabel ist wurde in dieser Arbeit nach einer Verbesserung dieser Methode gesucht. Es stellte sich heraus, dass man Diformamid auch erhält, wenn gasförmiger Chlorwasserstoff bei 0 °C in die etherische Natriumdiformylamidsuspension eingeleitet wird (Gleichung 4).

$$Na[N(CHO)_2] + HCl\ (g) \rightarrow HN(CHO)_2 + NaCl \qquad \textbf{Gleichung 4}$$

Wie E. Allenstein und V. Beyl bereits beschrieben haben lässt sich Diformamid sehr leicht durch Umkristallisation aus Diethylether reinigen. Im Unterschied dazu lassen sich die Alkalidiformylamide nicht durch Umkristallisation reinigen. Man kann allerdings ausgehend von Diformamid sehr reine Alkalidiformylamide erhalten (siehe Abschnitt 3.2.2.1), daher lässt sich der „Umweg“ über das Diformamid zur „Reinigung“ der Alkalidiformylamide nutzen. In dieser Arbeit wird deshalb das Diformamid nicht nur zu seiner umfassenden Charakterisierung, sondern auch zur Reindarstellung von Alkalidiformylamiden, aus technischem Natriumdiformylamid in einer Ausbeute von 60 bis 70 % synthetisiert. Das technische Natriumdiformylamid erhält man nach der bereits in Abschnitt 3.1 erwähnten Patentvorschrift von Evans *et al.*.[23]

Zum analytischen Nachweis des Diformamids kann man die NMR-Spektroskopie (^{1}H, ^{13}C und ^{14}N), die Massenspektrometrie (EI^{+}) und die Schwingungsspektroskopie (Raman und IR) heranziehen. Im ^{1}H-NMR-Spektrum einer Diformamidlösung in DMSO findet man zwei Resonanzen im typischen Bereich von cyclischen Dicarbonsäureimiden (11.16 ppm, vgl. 11.40 ppm Phthalimid $H_4C_6(CO)_2N\underline{H}$)[58] und Formamiden (8.83 ppm, vgl. 8.00 ppm (*Z*)-*N*-Methylformamid (*Z*)-MeN(H)C$\underline{H}$O).[59] Ebenfalls im typischen Bereich von Formamiden (167.2 ppm, vgl. 163.6 ppm $H_2N\underline{C}HO$)[59] zeigt das ^{13}C-NMR-Spektrum ein Singulett. Ebenso findet man im ^{14}N-NMR-Spektrum ein Singulett (–207 ppm, vgl. –199 ppm Succinimid $(H_2C)_2(CO)_2\underline{N}H$).[60] Des Weiteren kann man das Diformamid im EI^{+}-Massenspektrometrieexperiment detektieren. Darüber hinaus lassen sich durch die Kombination von Raman- und Infrarotspektroskopie alle Normalschwingungen, die die Rechnung auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau für das Diformamid in der Gasphase als sichtbar vorhersagt, relativ gut bestimmen; wobei sich selbst die gemes-

senen Raman- bzw. IR-Intensitäten in den auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau berechneten Raman-Aktivitäten bzw. IR-Intensitäten verhältnismäßig gut widerspiegeln (Tabelle 8).

Tab. 8 Berechnete und experimentelle Schwingungsdaten des Diformamids (cm^{-1}).

Zuordnung[a]	B3LYP/ 6-31G(d,p)[b]	Diformamid Raman[c]	Diformamid IR[d]
$\nu_{N–H}$	3584(75,46)	3256(1)	3262s
$\nu_{s,C–H}$	3002(137,113)	2955(2)	2917m
$\nu_{as,C–H}$	2982(4,0)	2934(1)	2898sh
$\nu_{s,C=O}$	1858(48,22)	1739/1719(10)	1745s
$\nu_{as,C=O}$	1825(1,746)	-	1686vs
$\delta_{as,N–H/C–H}$ ($\delta_{s,C–H}$)	1478(6,20)	1450(1)	1480m
$\delta_{as,C–H}$	1450(5,1)	1431(5)	1412w
$\delta_{s,N–H/C–H}$ ($\delta_{s,C–H}$)	1348(2,29)	1372/1359(0.4)	1373/1347m
$\nu_{s,C–N}$	1256(3,62)	1264(1)	1264m
$\nu_{as,C–N}$	1185(2,290)	1192/1167(0.4)	1188s
$\gamma_{s,C–H}$	1044(4,1)	1090/1077(0.5)	1088/1041w
$\gamma_{as,C–H}$	1031(1,0)	1038(0.3)	-
$\gamma_{N–H}$	742(1,137)	769(0.3)	796m
$\delta_{as,NCO}$	629(0,51)	-	649s
$\delta_{s,NCO}$	533(9,0)	547(9)	527m
$\delta_{OHC–N(H)–CHO,bending}$	248(1,28)	231(1)	-

[a] Bei den Deformationsschwingungen bedeutet s (symmetrisch) alle jeweils beobachteten H- bzw. beide C-Atome besitzen die gleiche Schwingungsrichtung und as (antisymmetrisch) ein Teil der jeweils beobachteten H-Atome bzw. eines von beiden C-Atomen besitzt eine entgegengesetzte Schwingungsrichtung. [b] (*E*,*E*)-Konformer, in Klammern (Raman-Aktivitäten in $Å^4$/AMU, IR-Intensitäten in km/mol); [c] Pulver, Raman-Intensität auf relativen Wert 10 skaliert; [d] KBr-Pressling.

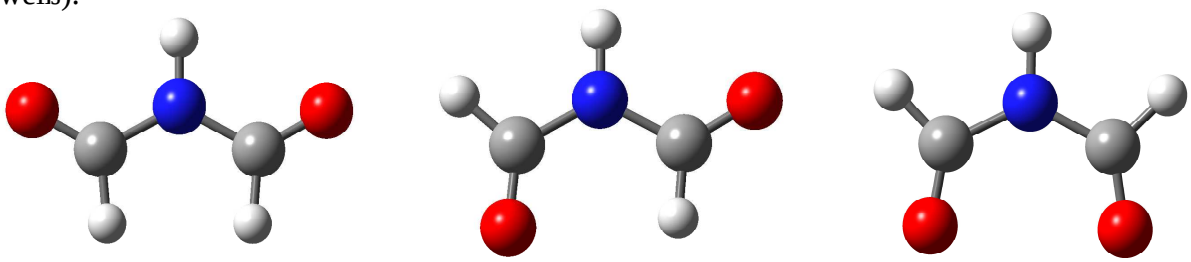
Das Diformamid sollte unter trockenem Stickstoff aufbewahrt werden, da es hygroskopisch ist und durch Feuchtigkeit, den Angaben von E. Allenstein und V. Beyl zufolge,[18] langsam zu Ameisensäure und Formamid hydrolysiert wird (Gleichung 5). Mithilfe von ^{13}C-NMR-Messungen konnten die Angaben von E. Allenstein und V. Beyl bestätigt werden.

$$HN(CHO)_2 + H_2O \rightarrow HCO_2H + H_2NCHO \qquad \textbf{Gleichung 5}$$

Die Untersuchung der thermischen Stabilität des reinen Diformamids mittels einer DTA/TGA-Messung (Heizrate β = 10 °C/min) zeigt, dass es bei 44 °C (vgl. Smp.: 42 °C)[18] schmilzt und bei 198 °C unter Normaldruck (vgl. Sdp.: 119 °C bei 12 Torr [16 mbar])[18] nahezu vollständig verdampft (endothermer Effekt, Gewichtsverlust rund 99.9 %). Im Gegensatz zu anderen Pseudohalogenwasserstoffsäuren (siehe Abschnitte 2.1 und 3.1) weist Diformamid damit eine beachtliche thermische Stabilität auf, verantwortlich dafür sind intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen (vgl. Abschnitt 3.2.1.3) und ein π-Bindungssystem, das über das gesamte Molekül delokalisiert ist (vgl. Abschnitt 3.2.1.2).

3.2.1.2 Struktur und Bindungsverhältnisse des Diformamids

Die drei möglichen Konformere für das Diformamid wurden auf dem B3LYP/6-31G(d,p)-Theorieniveau vollständig geometrieoptimiert (Abbildung 5; Atome: C grau, N blau, O rot, H weiß).



(*E*,*E*) (*Z*,*E*) (*Z*,*Z*)

Abb. 5 Berechnete Strukturen der drei Diformamid-Konformere.

Ein Vergleich der auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau berechneten absoluten Energien der drei planaren Diformamid-Konformere (siehe Tabelle 9) zeigt, dass das C_{2v}-symmetrische (*E*,*E*)-Konformer um rund 0.2 kcal/mol günstiger liegt als das C_s-symmetrische (*Z*,*E*)-Konformer bzw. um rund 6.0 kcal/mol günstiger liegt als das C_{2v}-symmetrische (*Z*,*Z*)-Konformer.

Tab. 9 Ausgewählte berechnete Strukturdaten der drei Diformamid-Konformere.

Konformer	(*E*,*E*)	(*Z*,*E*)	(*Z*,*Z*)
d(N-H)/Å	1.017	1.015	1.014
d(C-H)/Å	1.105	1.106 (*Z*-seitig), 1.099 (*E*-seitig)	1.109
d(C-N)/Å	1.388	1.389 (*Z*-seitig), 1.395 (*E*-seitig)	1.399
d(C-O)/Å	1.209	1.211 (*Z*-seitig), 1.211 (*E*-seitig)	1.204
<(C-N-C)/°	125.0	124.6	127.8
<(H-N-C)/°	117.5	119.4 (*Z*-seitig), 116.0 (*E*-seitig)	116.1
<(N-C-H)/°	112.4	111.9 (*Z*-seitig), 112.5 (*E*-seitig)	110.4
<(H-C-O)/°	123.7	123.5 (*Z*-seitig), 124.9 (*E*-seitig)	123.4
<(H-N-C-O)/°	0.0	180.0 (*Z*-seitig), 0.0 (*E*-seitig)	180.0
E_{abs}/Hartree	–283.2214	–283.2211	–283.2119

Somit ist das (*E*,*E*)-Diformamid das energetisch bevorzugte Konformer. Dies steht aber im Widerspruch zu den Angaben von W. E. Steinmetz,[19] der 1973 aufgrund von spektroskopischen Untersuchungen mit Mikrowellen behauptet hat, dass eigentlich das (*Z*,*E*)-Diformamid bevorzugt sein müsste. Allerdings zeigten E. A. Noe und M. Raban bereits 1975 mit ^{1}H-NMR-Messungen, dass das (*E*,*E*)-Diformamid bevorzugt sein muss.[20]

Da das planare C_{2v}-symmetrische (*E*,*E*)-Konformer das energetisch günstigste Diformamid-Konformer darstellt, soll im Folgenden nur dieses näher betrachtet und untersucht werden.

Die CO-Doppelbindungen des (*E*,*E*)-Diformamids sind mit 1.209 Å (Tabelle 9) im Vergleich zur Kovalenzradiensumme[61] von 1.230 Å ein wenig zu kurz. Die CN-Einfachbindungen sind mit 1.388 Å (Tabelle 9) gegenüber der Summe der Kovalenzradien[61] von 1.470 Å ebenfalls etwas zu kurz. Dies steht allerdings gut im Einklang mit der in diesem System vorhandenen Amidmesomerie (Abbildungen 6 und 7). Die Winkel an den Kohlenstoffatomen des (*E*,*E*)-Diformamids weichen leicht von den zu erwartenden 120 ° der Idealgeometrie eines formalen sp^2-Zentrums ab, wie in Tabelle 9 ersichtlich ist.

Die elektronische Struktur des (*E*,*E*)-Diformamids kann mit mehreren Resonanzformeln erklärt werden (Abb. 6). Während die Resonanzformel **B** ein Amid darstellt, können die Strukturen **A** und **C** formal in die Substanzklasse der Iminolate eingeordnet werden. Eine NBO-Analyse auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau zeigt, dass die Diformamidstruktur **B** in der Gasphase die Resonanzformel mit der größten Gewichtung ist.

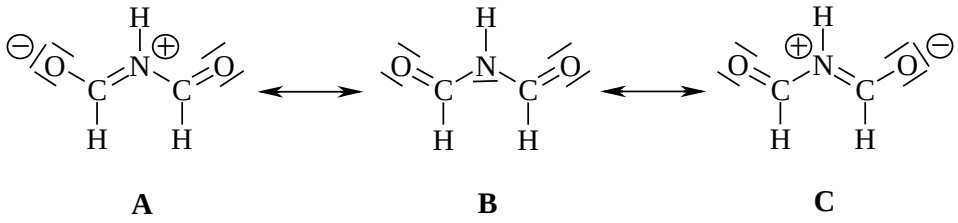


Abb. 6 Resonanzformeln des (*E*,*E*)-Diformamids.

Der Iminolatstruktur entsprechend gibt es jedoch starke Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen[62] von 66.0 kcal/mol zwischen dem freien Elektronenpaar (LP) am zentralen Stickstoffatom und dem jeweiligen antibindenden π^*-Orbital einer der beiden CO-Doppelbindungen, wie in Abbildung 7 schematisch dargestellt ist.

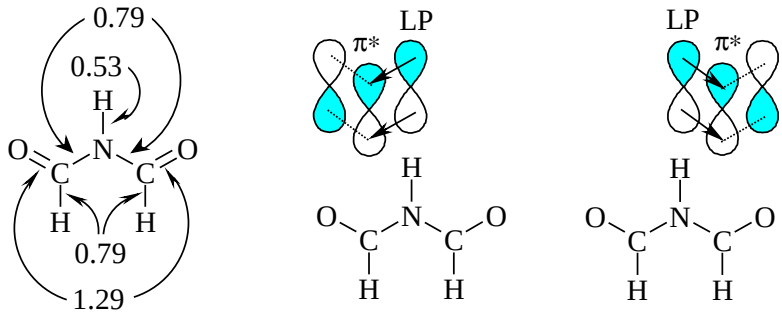


Abb. 7 Bindungsordnungen und Donor-Akzeptor-WW bei (*E*,*E*)-Diformamid.

Die in der NBO-Analyse errechnete NPA-Ladungsverteilung zeigt eine im Vergleich zum Stickstoffatom leicht schwächere negative Ladung an den Sauerstoffatomen (siehe Abb. 8 auf der nächsten Seite). Außerdem kann man in Abbildung 8 sehen, dass das acide Wasserstoff-

atom die größte Ladungsdichte aufweist und unter allen Wasserstoffatomen die höchste positive Ladung trägt.

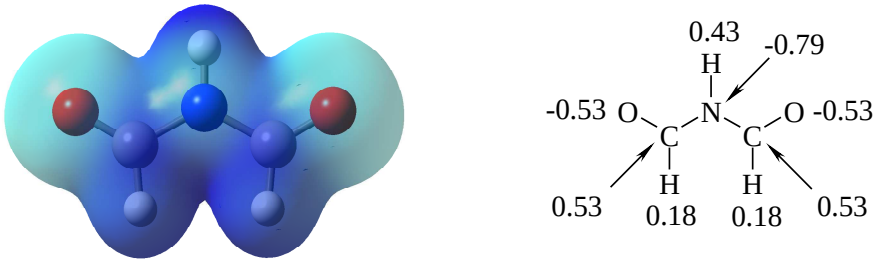


Abb. 8 Ladungsdichte- und NPA-Ladungsverteilung des (*E*,*E*)-Diformamids.

Das auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau generierte HOMO-Bild des (*E*,*E*)-Diformamids (Abb. 9) zeigt, dass die MO-Koeffizienten an den beiden Sauerstoffatomen und am Stickstoffatom in etwa gleich groß sind. Das HOMO hat bindenden Charakter, da eine Überlappung zwischen jeweils einem terminalen Sauerstoffatom und einem direkt benachbarten Kohlenstoffatom und zwischen dem zentralen Stickstoffatom und dem direkt benachbarten Wasserstoffatom vorliegt. Die Symmetrierasse des Orbitals in der Punktgruppe C_{2v} ist B_2.

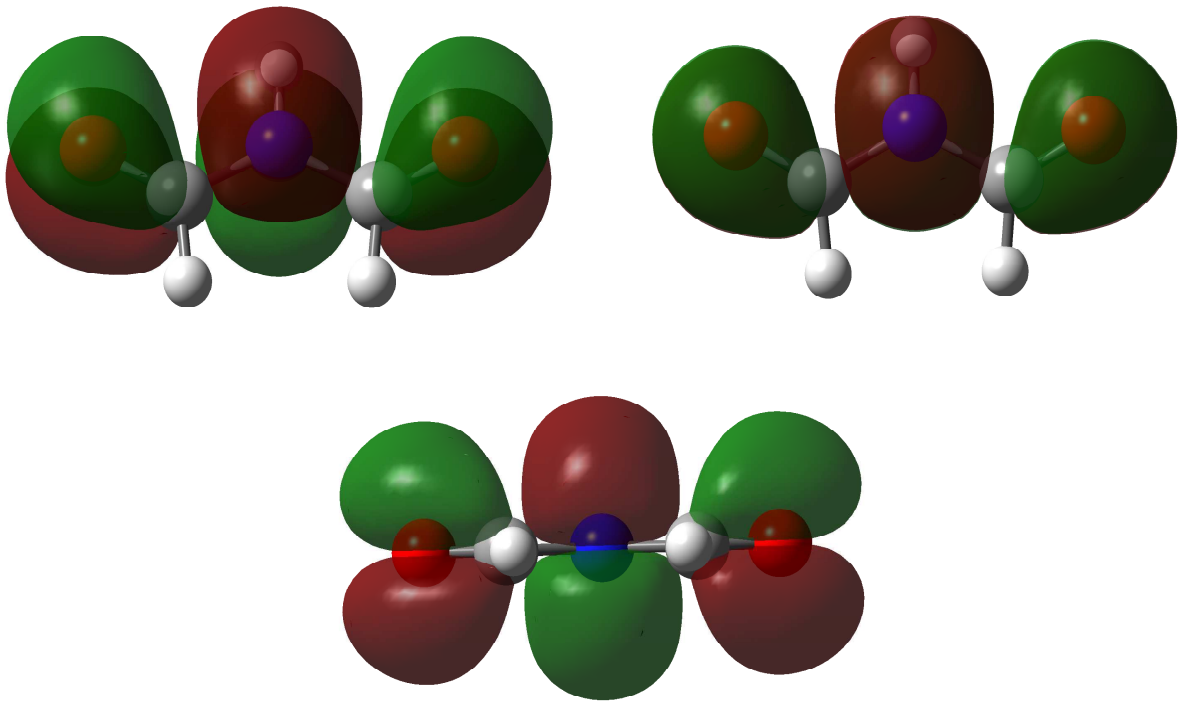


Abb. 9 HOMO des (*E*,*E*)-Diformamids aus verschiedenen Perspektiven.

3.2.1.3 Kristallstruktur von Diformamid

Abgesehen von den bereits erwähnten mikrowellen- und ^{1}H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen[19,20] (Abschnitte 3.1 und 3.2.1.2) wurde die Struktur des Diformamids, insbesondere im festen Aggregatzustand, bisher nicht weiter untersucht. Für die Strukturbestimmung geeignete Einkristalle von Diformamid wurden durch Umkristallisation aus Diethylether erhalten.

Tab. 10 Kristalldaten Diformamid.

Formel	$C_2H_3NO_2$	$\lambda_{MoK\alpha}$, Å	0.71073
M	73.05	*T*, K	200
Kristallsystem	orthorhombisch	gemessene Reflexe	8495
Raumgruppe	*P*ca2$_1$ (Nr. 29)	unabhängige Reflexe	736
a, Å	8.0885(3)	R_{int}	0.055
b, Å	4.7789(2)	beobachtete Reflexe	598
c, Å	8.2554(3)	*F*(000)	152
V, Å^3	319.11(2)	R_1	0.0378
Z	4	wR_2	0.1038
$\rho_{ber.}$, g/cm^3	1.521	GooF	1.11
μ, mm^{-1}	0.137	Anzahl Parameter	59

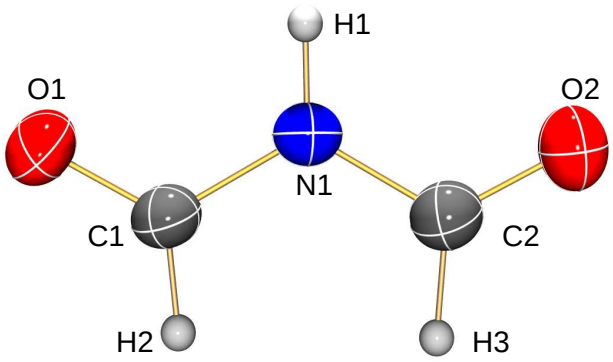


Abb. 10 ORTEP-Darstellung von Diformamid, die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % bei 200 K.

Diformamid kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *P*ca2$_1$ mit vier Molekülen pro Einheitszelle (Tabelle 10). Wie von der DFT-Rechnung auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau vorhergesagt (Abschnitt 3.2.1.2) liegt das Diformamid im Kristall in der energetisch günstigsten Form als (*E*,*E*)-Konformer vor (s. Abb. 10). Der O1-C1-N1-C2-Diederwinkel beträgt 179.4 ° und der C1-N1-C2-O2-Diederwinkel –179.4 °, somit ist die experimentell bestimmte Diformamidmolekülstruktur nahezu planar. Die gemessenen Bindungslängen für die O1-C1- und die O2-C2-Bindung entsprechen mit 1.206 Å bzw. mit 1.209 Å gut dem auf B3LYP/6-31G(d,p)-

Niveau für das (*E*,*E*)-Konformer berechneten Wert (1.209 Å, Abschnitt 3.2.1.2) und liegen etwas unter dem Wert, den man für eine CO-Doppelbindung erwartet (Kovalenzradiensumme[61] für eine CO-Doppelbindung: 1.230 Å). Die Werte für die N1-C1- und die N1-C2-Bindung liegen mit 1.374 Å bzw. mit 1.356 Å nahe der auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau für das (*E*,*E*)-Konformer berechneten Bindungslänge (1.388 Å, Abschnitt 3.2.1.2) und zwischen den Werten, die man für eine CN-Doppel- und eine CN-Einfachbindung erwartet (Kovalenzradiensummen[61]: 1.270 Å [CN-Doppelbindung] und 1.470 Å [CN-Einfachbindung]). Die gemessenen Werte von 112.6 ° für den N1-C1-H2-Winkel und 114.1 ° für den N1-C2-H3-Winkel weichen leicht von dem auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau für beide N-C-H-Winkel berechneten Wert (112.4 °, Abschnitt 3.2.1.2) für das (*E*,*E*)-Konformer ab. Genauso weicht der gemessene Wert von 122.5 ° für den C1-N1-C2-Winkel etwas von dem für das (*E*,*E*)-Konformer auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau berechneten Wert von 125.0 ° für den C-N-C-Winkel ab.

Tab. 11 Ausgewählte gemessene Bindungslängen und -winkel von Diformamid.

O1-C1	1.206(3) Å	N1-C2	1.356(3) Å	C2-H3	0.99(3) Å
O2-C2	1.209(2) Å	N1-H1	0.89(5) Å		
N1-C1	1.374(3) Å	C1-H2	0.94(3) Å		
C1-N1-C2	122.5(2) °	O1-C1-N1	124.0(2) °	O2-C2-H3	121.1(16) °
C1-N1-H1	117.0(20) °	O2-C2-N1	124.6(2) °	N1-C1-H2	112.6(14) °
C2-N1-H1	120.0(20) °	O1-C1-H2	123.2(14) °	N1-C2-H3	114.1(16) °

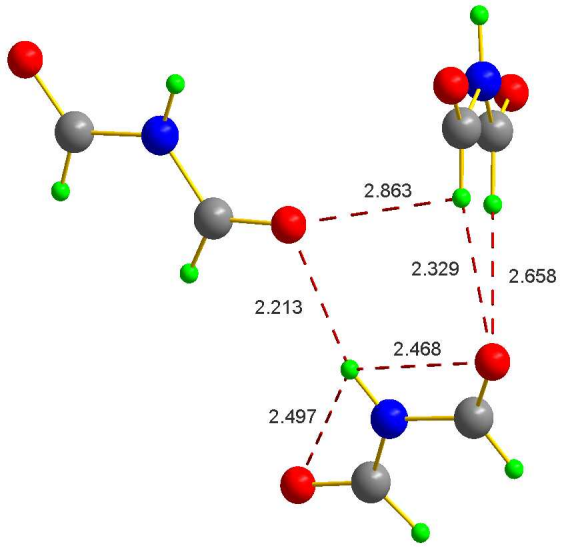


Abb. 11 Inter- und intramolekulare H-Brückenbindungen in Diformamid (Längen in Å).

Die Längen der Wasserstoffbrückenbindungen in Diformamid variieren in einer Spannbreite zwischen 2.2 und 2.9 Å (Abbildung 11; Atome: C grau, N blau, O rot, H grün). Außerdem sieht man in Abbildung 11, dass die Diformamidmoleküle im Kristallgitter in zwei Ebenen

liegen, die nahezu 90 ° zueinander stehen. Darüber hinaus zeigt Abbildung 11, dass keine Wasserstoffbrückenbindungen zum freien Elektronenpaar (LP) am Stickstoff vorliegen.

3.2.2 Alkalidiformylamide

3.2.2.1 Synthese und Eigenschaften von Alkalidiformylamiden

Zur Darstellung von sehr reinem Natriumdiformylamid setzten E. Allenstein und V. Beyl in einer Säure-Base-Reaktion Diformamid $HN(CHO)_2$ (zu dessen Darstellung siehe Abschnitt 3.2.1.1) mit Natriummethoxid in Tetrahydrofuran bei 0 °C um (Gleichung 6).[18]

$$HN(CHO)_2 + NaOCH_3 \rightarrow Na[N(CHO)_2] + H_3COH \qquad \textbf{Gleichung 6}$$

Zur umfassenden Charakterisierung wurde Natriumdiformylamid in dieser Arbeit entsprechend der Vorschrift von E. Allenstein und V. Beyl nochmals dargestellt. Des Weiteren sollte versucht werden andere Alkalidiformylamide nach dieser Methode zu erhalten. Stellvertretend für alle anderen Alkalidiformylamide wurden in dieser Arbeit Lithium- und Kaliumdiformylamid in Anlehnung an obige Vorgehensweise dargestellt, indem Diformamid mit Lithium-*tert.*-butoxid bzw. Kaliummethoxid in Tetrahydrofuran ebenfalls bei 0 °C zur Reaktion gebracht wurde (Gleichungen 7 und 8).

$$HN(CHO)_2 + LiOC(CH_3)_3 \rightarrow Li[N(CHO)_2] + (H_3C)_3COH \qquad \textbf{Gleichung 7}$$

$$HN(CHO)_2 + KOCH_3 \rightarrow K[N(CHO)_2] + H_3COH \qquad \textbf{Gleichung 8}$$

Das Diformylamidanion kann mit der NMR-Spektroskopie (^1H, ^{13}C und ^{14}N), der Massenspektrometrie (FAB^-) und der Schwingungsspektroskopie (Raman und IR) analytisch bestimmt werden. Im ^1H-NMR-Spektrum von Alkalidiformylamidlösungen in DMSO ist eine Resonanz im typischen Bereich von Formamiden zu finden (8.95 ppm, vgl. 8.00 ppm (*Z*)-*N*-Methylformamid (*Z*)-MeN(H)C<u>H</u>O).[59] Das ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt im typischen Bereich von deprotonierten Dicarboxylamiden ein Singulett (181.3 ppm, vgl. 178.6 ppm Diacetamidanion $(H_3C\underline{C}O)_2N^-$).[63] Ebenso findet man im ^{14}N-NMR-Spektrum ein Singulett (–128 ppm, vgl. –140 ppm Natriumsuccinimid $(H_2C)_2(CO)_2\underline{N}Na$).[64] Darüber hinaus kann man das Diformylamidanion bei allen in dieser Arbeit dargestellten Alkalidiformylamiden im FAB^--Massenspektrometrieexperiment detektieren, obwohl die Intensitäten der erhaltenen Signale sehr klein sind. Des Weiteren lassen sich alle Normalschwingungen, die die DFT-Rechnung auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau für das Diformylamidanion in der Gasphase als sichtbar vorher-

sagt, durch die Kombination von Raman- und Infrarotspektroskopie bei den drei festen Salzen, Lithium-, Natrium- und Kaliumdiformylamid, relativ gut bestimmen; wobei sich selbst die gemessenen Raman- bzw. IR-Intensitäten in den auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau berechneten Raman-Aktivitäten bzw. IR-Intensitäten relativ gut widerspiegeln (Tabelle 12).

Tab. 12 Berechnete und experimentelle Schwingungsdaten des Diformylamidanions (cm^{-1}).

Zuordnung[a]	B3LYP/ 6-31G(d,p)[b]	Lithiumdiformylamid		Natriumdiformylamid		Kaliumdiformylamid	
		Raman[c]	IR[d]	Raman[c]	IR[d]	Raman[c]	IR[d]
$\nu_{s,C-H}$	2693(137,508)	2847(1)	2856w	2862(2)	2833m	2853(1)	2838w
$\nu_{as,C-H}$	2633(9,8)	2766(2)	2747vw	2776(2)	2716w	2771(2)	2771w
$\nu_{s,C=O}$	1794(35,36)	1747/1709(10)	1694vs	1677(10)	1694s	1668(10)	1698s
$\nu_{as,C=O}$	1707(0,1240)	-	1604vs	-	1591vs	-	1560vs
$\delta_{as,C-H}$	1463(5,2)	-	1386s	1422(3)	1388m	1421(3)	1387m
$\delta_{s,C-H}$	1441(12,3)	1415(2)	1370s	1405(1)	1363s	1409(1)	1349m
$\nu_{as,C-N}$	1327(5,185)	1313/1308(1)	1287m	1274(1)	1291m	1294(1)	1282s
$\nu_{s,C-N}$	1246(8,137)	1268(1)	1263m	1261(2)	1264m	1258(2)	1251m
$\gamma_{s,C-H}$	1056(7,10)	1048(1)	1055w	1063(1)	1089w	1051(1)	1130w
$\delta_{as,NCO}$	743(0,28)	-	785m	-	778m	-	740m
$\delta_{s,NCO}$	591(16,2)	616(4)	618m	602(8)	605m	593(8)	610m
$\delta_{OHC-N-CHO,bending}$	312(2,5)	339(1)	-	320(2)	-	317(2)	-

[a] Bei den Deformationsschwingungen bedeutet s (symmetrisch) beide H- bzw. C-Atome besitzen die gleiche Schwingungsrichtung und as (antisymmetrisch) beide H- bzw. C-Atome besitzen entgegengesetzte Schwingungsrichtungen; [b] (*E*,*E*)-Konformer, in Klammern (Raman-Aktivitäten in $Å^4$/AMU, IR-Intensitäten in km/mol); [c] Pulver, Raman-Intensität auf relativen Wert 10 skaliert; [d] KBr-Pressling.

Alkalidiformylamide sollten unter trockenem Stickstoff aufbewahrt werden, da sie hygroskopisch sind und durch Feuchtigkeit, wie ^{13}C-NMR-Messungen zeigten, langsam zu Alkaliformiaten und Formamid hydrolysiert werden (Gleichung 9, M = Alkalimetall).

$$M[N(CHO)_2] + H_2O \rightarrow M[HCO_2] + H_2NCHO \qquad \textbf{Gleichung 9}$$

In Tabelle 13 sind die Ergebnisse der DSC-Experimente zur thermischen Stabilität ausgewählter Alkalidiformylamide ($M[N(CHO)_2]$, M = Li, Na, K) aufgeführt. Für jedes Salz erfolgte je eine Messung mit einer Heizrate β = 10 °C/min. Lithiumdiformylamid zersetzt sich ohne zu schmelzen ab 175 °C in exothermer Reaktion. Natriumdiformylamid besitzt einen Schmelzpunkt von 242 °C und zersetzt sich ab 286 °C in exothermer Reaktion. Kaliumdiformylamid schmilzt bei 237 °C und zersetzt sich ab 384 °C auch in exothermer Reaktion.

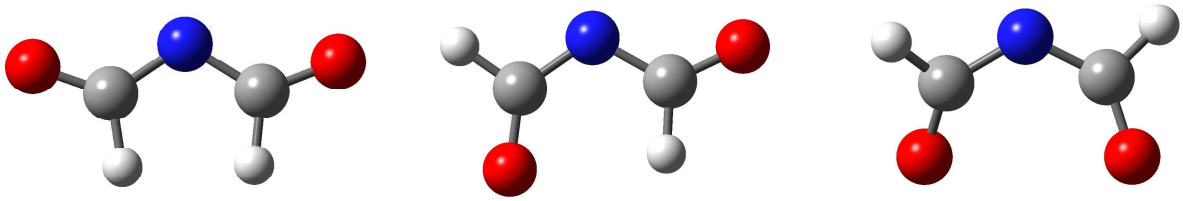
Tab. 13 Thermische Eigenschaften von ausgewählten Alkalidiformylamiden.

$M[N(CHO)_2]$	Smp. (°C)	T_{dec} (°C)[a]
$Li[N(CHO)_2]$	-[b]	175
$Na[N(CHO)_2]$	242	286
$K[N(CHO)_2]$	237	384

[a] T_{dec} = Zersetzungstemperatur (onset); [b] es wurde kein Schmelzpunkt gefunden.

3.2.2.2 Struktur und Bindungsverhältnisse des Diformylamidanions

Auf dem B3LYP/6-31G(d,p)-Theorieniveau wurden die drei möglichen Konformere für das Diformylamidanion vollständig geometrieoptimiert (Abbildung 12; Atome: C grau, N blau, O rot, H weiß).



(*E*,*E*) (*Z*,*E*) (*Z*,*Z*)

Abb. 12 Berechnete Strukturen der drei Diformylamidanion-Konformere.

Ein Vergleich der auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau berechneten absoluten Energien der drei Diformylamidanion-Konformere (siehe Tabelle 14) zeigt, dass das planare C_{2v}-symmetrische (*E*,*E*)-Konformer um rund 2 kcal/mol günstiger liegt als das nicht planare C_1-symmetrische (*Z*,*E*)-Konformer bzw. um rund 7 kcal/mol günstiger liegt als das nicht planare C_2-symmetrische (*Z*,*Z*)-Konformer.

Tab. 14 Ausgewählte berechnete Strukturdaten der drei Diformylamidanion-Konformere.

Konformer	(*E*,*E*)	(*Z*,*E*)	(*Z*,*Z*)
d(C-H)/Å	1.132	1.122 (*Z*-seitig), 1.117 (*E*-seitig)	1.125
d(C-N)/Å	1.352	1.355 (*Z*-seitig), 1.360 (*E*-seitig)	1.353
d(C-O)/Å	1.236	1.244 (*Z*-seitig), 1.239 (*E*-seitig)	1.238
<(C-N-C)/°	114.5	116.1	122.6
<(N-C-H)/°	115.3	110.6 (*Z*-seitig), 116.1 (*E*-seitig)	110.1
<(H-C-O)/°	117.6	117.5 (*Z*-seitig), 118.7 (*E*-seitig)	117.8
<(O-C-N)/°	127.1	131.9 (*Z*-seitig), 125.2 (*E*-seitig)	132.0
<(O-C-C-O)/°	0.0	172.4	–35.3
E_{abs}/Hartree	–282.6553	–282.6522	–282.6444

Da das planare C_{2v}-symmetrische (*E*,*E*)-Konformer das energetisch günstigste Diformylamidanion-Konformer darstellt, soll im Folgenden nur dieses näher betrachtet und untersucht werden. Die CO-Doppelbindungen des (*E*,*E*)-Diformylamidanions sind mit 1.236 Å (Tabelle 14) im Vergleich zur Kovalenzradiensumme[61] von 1.230 Å ein wenig zu lang. Die CN-Einfachbindungen sind mit 1.352 Å (Tabelle 14) gegenüber der Summe der Kovalenzradien[61] von 1.470 Å etwas zu kurz. Dies steht aber gut im Einklang mit der in diesem System vorhandenen Amidmesomerie (siehe dazu Abbildungen 13 und 14 auf der nächsten Seite).

Die Winkel an den Kohlenstoffatomen des (*E*,*E*)-Diformylamidanions weichen leicht von den zu erwartenden 120 ° der Idealgeometrie eines formalen sp^2-Zentrums ab, wie in Tabelle 14 ersichtlich ist.

Die elektronische Struktur des (*E*,*E*)-Diformylamidanions kann mit mehreren Resonanzformeln erklärt werden (Abbildung 13). Während die Resonanzformel **B** ein Diformylamid ist, können die Strukturen **A** und **C** formal in die Substanzklasse der Iminolate eingeordnet werden. Eine NBO-Analyse des Anions auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau zeigt, dass die Diformylamidstruktur **B** in der Gasphase tatsächlich die Resonanzformel mit der größten Gewichtung ist.

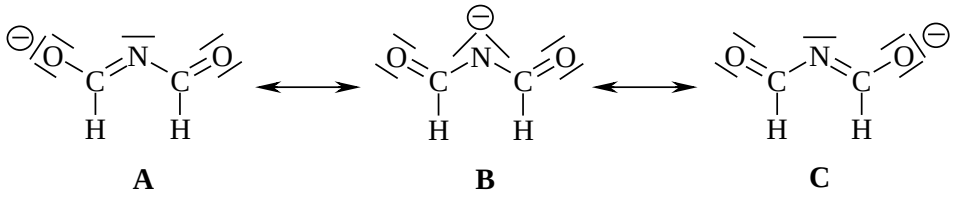


Abb. 13 Resonanzformeln des (*E*,*E*)-Diformylamidanions.

Es gibt jedoch, der Iminolatstruktur entsprechend, starke Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen[62] von 93.6 kcal/mol zwischen dem passenden freien Elektronenpaar (LP) am zentralen Stickstoffatom und dem jeweiligen antibindenden π^*-Orbital einer der beiden CO-Doppelbindungen (Abbildung 14).

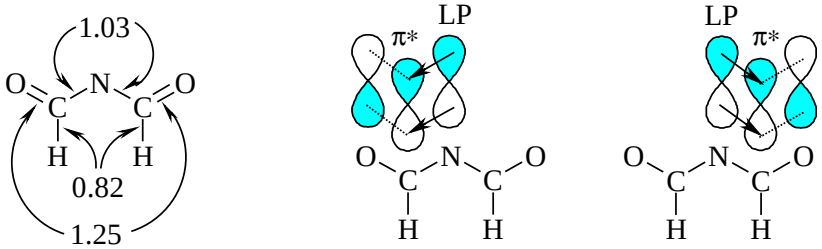


Abb. 14 Bindungsordnungen und Donor-Akzeptor-WW bei dem (*E*,*E*)-Diformylamidanion.

Die in der NBO-Analyse errechnete NPA-Ladungsverteilung zeigt eine im Vergleich zum Stickstoffatom nur unwesentlich schwächere negative Ladung an den Sauerstoffatomen (Abbildung 15).

Abb. 15 Ladungsdichte- und NPA-Ladungsverteilung des (*E*,*E*)-Diformylamidanions.

Das auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau generierte HOMO-Bild des (*E*,*E*)-Diformylamidanions ist in Abbildung 16 zu sehen. Der MO-Koeffizient am Stickstoffatom ist verglichen mit den MO-Koeffizienten an den beiden Sauerstoffatomen etwas kleiner. Das HOMO ist leicht bindend für die CH- und CN-Einfachbindungen, da hier schwache Überlappungen auftreten. Die Symmetrierasse des Orbitals in der Punktgruppe C_{2v} ist B_2.

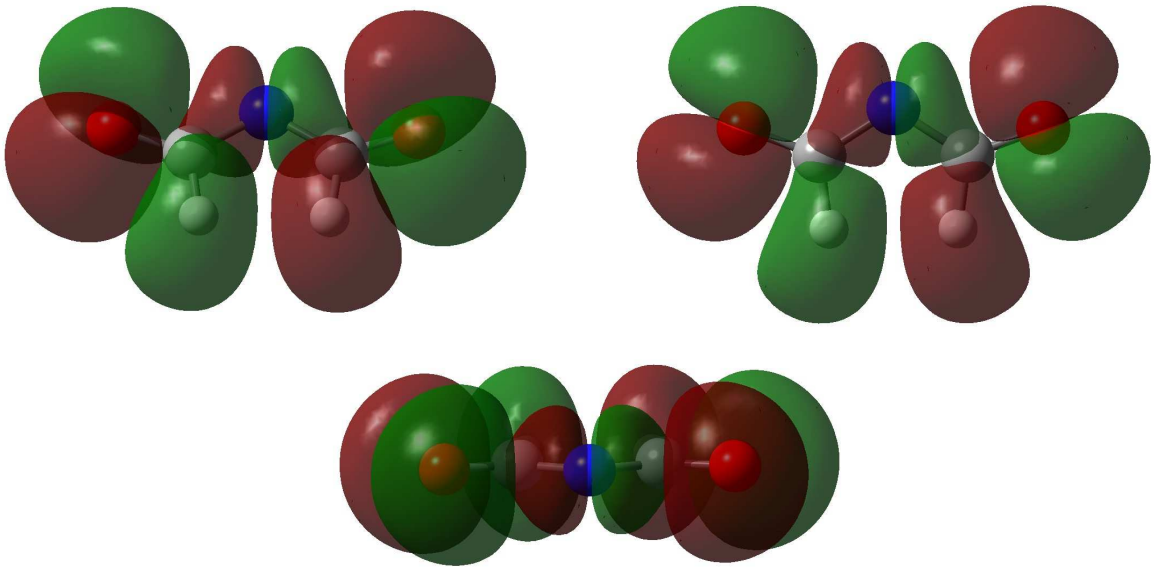


Abb. 16 HOMO des (*E*,*E*)-Diformylamidanions aus verschiedenen Perspektiven.

3.2.2.3 Kristallstruktur von Kaliumdiformylamid-18-Krone-6

Über Strukturuntersuchungen an Alkalidiformylamiden wurde bisher nicht berichtet. Da Kaliumdiformylamid selbst keine für eine Strukturbestimmung geeigneten Kristalle lieferte wurde dazu Kaliumdiformylamid-18-Krone-6 (KDFA-18-Krone-6) herangezogen. Geeignete Einkristalle dieser Verbindung erhielt man durch Umkristallisation eines Gemisches äquivalenter Mengen an Kaliumdiformylamid und 18-Krone-6 aus Tetrahydrofuran.

Tab. 15 Kristalldaten Kaliumdiformylamid-18-Krone-6.

Formel	$C_{14}H_{26}KNO_8$	$\lambda_{MoK\alpha}$, Å	0.71073
M	375.46	*T*, K	295
Kristallsystem	orthorhombisch	gemessene Reflexe	3400
Raumgruppe	$P2_12_12_1$ (Nr. 19)	unabhängige Reflexe	2921
a, Å	8.190(7)	R_{int}	0.0339
b, Å	10.764(5)	beobachtete Reflexe	2465
c, Å	21.173(8)	*F*(000)	800
V, Å^3	1866.6(19)	R_1	0.0368
Z	4	wR_2	0.0878
$\rho_{ber.}$, g/cm^3	1.336	GooF	1.07
μ, mm^{-1}	0.323	Anzahl Parameter	217

Tab. 16 Ausgewählte gemessene Bindungslängen und -winkel von KDFA-18-Krone-6.

O1-C1	1.227(4) Å	N1-C1	1.319(4) Å	K1-O1	2.779(3) Å
O2-C2	1.193(5) Å	N1-C2	1.339(5) Å	K1-N1	3.020(3) Å
C1-N1-C2	114.0(3) °	N1-C2-O2	126.8(5) °	K1-O1-C1	99.3(2) °
N1-C1-O1	124.9(3) °	N1-K1-O1	45.60(8) °	K1-N1-C1	86.2(2) °

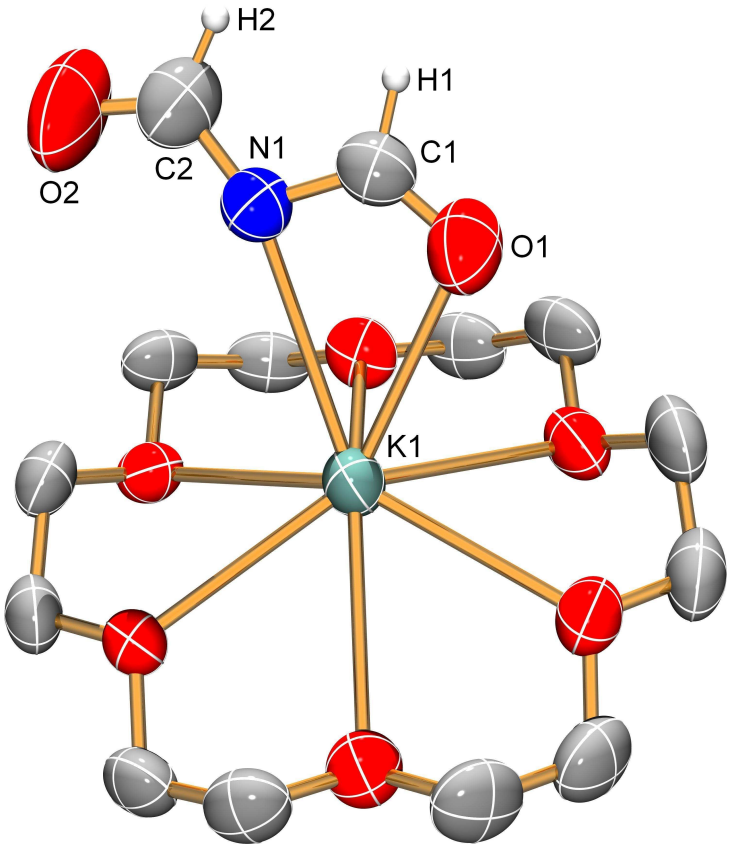


Abb. 17 ORTEP-Darstellung von KDFA-18-Krone-6, die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % bei 295 K. Die Wasserstoffatome von 18-Krone-6 wurden nicht berücksichtigt.

Kaliumdiformylamid-18-Krone-6 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (Tabelle 15, Seite 30). Wie von der Rechnung auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau vorhergesagt (Abschnitt 3.2.2.2) liegt das Diformylamidanion im Kristall von KDFA-18-Krone-6 in der energetisch günstigsten Form als (*E*,*E*)-Konformer vor (Abbildung 17). Die experimentell bestimmte Struktur des Diformylamidanions ist nahezu planar, da der O1-C1-N1-C2-Diederwinkel 179.1 ° und der C1-N1-C2-O2-Diederwinkel –179.0 ° beträgt. Die gemessenen Bindungslängen für die O1-C1- und die O2-C2-Bindung liegen mit 1.227 Å bzw. mit 1.193 Å etwas unter dem Wert, den man für eine CO-Doppelbindung erwartet (Kovalenzradiensumme[61] für eine CO-Doppelbindung: 1.230 Å), und

unter dem auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau für das (*E*,*E*)-Diformylamidanion berechneten Wert von 1.236 Å (Abschnitt 3.2.2.2). Die Werte für die N1-C1- und die N1-C2-Bindung liegen mit 1.319 Å bzw. mit 1.339 Å nahe der auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau für das (*E*,*E*)-Konformer berechneten Bindungslänge (1.352 Å, Abschnitt 3.2.2.2) und zwischen den Werten, die man für eine CN-Doppel- und eine CN-Einfachbindung erwartet (Kovalenzradiensummen[61]: 1.270 Å [CN-Doppelbindung] und 1.470 Å [CN-Einfachbindung]). Die gemessenen Werte von 124.9 ° für den N1-C1-O1-Winkel und 126.8 ° für den N1-C2-O2-Winkel weichen etwas von dem auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau für das (*E*,*E*)-Konformer für beide N-C-O-Winkel berechneten Wert (127.1 °, Abschnitt 3.2.2.2) ab. Im Gegensatz dazu entspricht der gemessene Wert von 114.0 ° für den C1-N1-C2-Winkel fast dem auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau für das (*E*,*E*)-Konformer für den C-N-C-Winkel berechneten Wert von 114.5 °.
Kaliumdiformylamid-18-Krone-6 bildet im Unterschied zu anderen Kaliumpseudohalogenid-18-Krone-6-Addukten (siehe beispielsweise Abschnitt 3.2.3.4) kein Koordinationspolymer.

Ein Vergleich der Kristallstrukturen von Diformamid (siehe Abschnitt 3.2.1.3) und Kaliumdiformylamid-18-Krone-6 zeigt eine große strukturelle Ähnlichkeit zwischen dem Diformamidmolekül und dem Diformylamidanion. Allerdings sind im Durchschnitt die gemessenen Bindungslängen für die CO-Bindungen im Molekül ein wenig kürzer als im Anion (1.208 Å *vs.* 1.210 Å). Dagegen sind die gemessenen Bindungslängen im Durchschnitt für die CN-Bindungen im Anion kürzer als im Molekül (1.329 Å *vs.* 1.365 Å). Dieser Unterschied zwischen dem Diformamidmolekül und dem Diformylamidanion lässt sich mit intramolekularen Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen[62] erklären, die beim Molekül kleiner sind als beim Anion. DFT-Rechnungen auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau bestätigen dies: Die berechneten Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen dem (passenden) freien Elektronenpaar am zentralen Stickstoffatom und dem jeweiligen π^*-Orbital von einer der beiden CO-Bindungen sind im Molekül kleiner als im Anion (66.0 kcal/mol *vs.* 93.6 kcal/mol, vgl. mit den Abschnitten 3.2.1.2 und 3.2.2.2). Die kleineren intramolekularen Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen führen beim Diformamidmolekül dazu, dass dessen CN-Bindungen schwächer und damit länger und dessen CO-Bindungen stärker und somit kürzer sind als im Diformylamidanion.
Der gemessene Wert für den C-N-C-Winkel im Diformylamidanion ist kleiner als im Diformamidmolekül (114.0 ° *vs.* 122.5 °). Mit Hilfe des VSEPR-Modells[65] lässt sich dieser Umstand damit erklären, dass das bindende Elektronenpaar der NH-Bindung des Diformamidmoleküls weniger Raum beansprucht als das ihm entsprechende freie Elektronenpaar beim Diformylamidanion und deshalb der dem bindenden Elektronenpaar gegenüberliegende C-N-C-Winkel

im Diformamidmolekül größer ist als der C-N-C-Winkel im Diformylamidanion, der dem freien Elektronenpaar gegenüberliegt.

3.2.3 Alkaliformylcyanamide und Silberformylcyanamid

3.2.3.1 Synthese von Alkaliformylcyanamiden und Silberformylcyanamid

Zur Darstellung von Natriumformylcyanamid werden nach einer Offenlegungsschrift der ehemaligen SKW Trostberg AG (heute ein Teil der Evonik Industries AG) aus dem Jahre 1979 Natriumhydrogencyanamid und Ethylformiat in siedender methanolischer Lösung miteinander umgesetzt (Gleichung 2, Abschnitt 3.1).[25] Dieses Verfahren wurde in dieser Arbeit dahingehend modifiziert, dass zuerst ausgehend von reinem Natriummethoxid und einem Äquivalent kristallinen Cyanamid in methanolischer Lösung bei 0 °C Natriumhydrogencyanamid *in situ* dargestellt wird und dann die erhaltene methanolische Natriumhydrogencyanamidlösung in der Siedehitze mit Ethylformiat zur Reaktion gebracht wird (Gleichungen 10 und 11).

$$NaOCH_3 + H_2NCN \rightarrow Na[HNCN] + HOCH_3 \qquad \textbf{Gleichung 10}$$

$$Na[HNCN] + H_5C_2OCHO \rightarrow Na[N(CHO)CN] + HOC_2H_5 \qquad \textbf{Gleichung 11}$$

Natriumformylcyanamid wurde zur umfassenden Charakterisierung in dieser Arbeit nach dem modifizierten Verfahren nochmals dargestellt. Darüber hinaus sollte versucht werden andere Alkaliformylcyanamide nach der modifizierten Methode zu erhalten. Stellvertretend für alle anderen Alkaliformylcyanamide wurden in dieser Arbeit das noch unbekannte Lithiumformylcyanamid und das Kaliumformylcyanamid dargestellt, indem bei 0 °C Lithium-*tert.*-butoxid bzw. Kaliummethoxid mit einem Äquivalent Cyanamid in Methanol umgesetzt und anschließend die jeweils erhaltene methanolische Alkalihydrogencyanamidlösung in der Siedehitze mit Ethylformiat zur Reaktion gebracht wurde (Gleichungen 12 und 13 bzw. 14 und 15).

$$LiOC(CH_3)_3 + H_2NCN \rightarrow Li[HNCN] + HOC(CH_3)_3 \qquad \textbf{Gleichung 12}$$

$$Li[HNCN] + H_5C_2OCHO \rightarrow Li[N(CHO)CN] + HOC_2H_5 \qquad \textbf{Gleichung 13}$$

$$KOCH_3 + H_2NCN \rightarrow K[HNCN] + HOCH_3 \qquad \textbf{Gleichung 14}$$

$$K[HNCN] + H_5C_2OCHO \rightarrow K[N(CHO)CN] + HOC_2H_5 \qquad \textbf{Gleichung 15}$$

Das bisher unbekannte Silberformylcyanamid kann durch Salzmetathese gewonnen werden. Bei der Mischung der wässrigen Lösung von Silbernitrat mit einem Äquivalent Natriumformylcyanamid fällt das Silberformylcyanamid als weißer Niederschlag aus (Gleichung 16).

$$AgNO_3\ (aq) + Na[N(CHO)CN]\ (aq) \rightarrow Ag[N(CHO)CN] \downarrow + NaNO_3\ (aq) \qquad \textbf{Gleichung 16}$$

3.2.3.2 Eigenschaften von Alkaliformylcyanamiden und Silberformylcyanamid

Bei den Alkaliformylcyanamiden kann das Formylcyanamidanion mit der NMR-Spektroskopie (^{1}H, ^{13}C und ^{14}N), der Massenspektrometrie (FAB$^-$) und der Schwingungsspektroskopie (Raman und IR) analytisch nachgewiesen werden. Im ^{1}H-NMR-Spektrum von Alkaliformylcyanamidlösungen in DMSO ist ein Singulett im typischen Bereich von Formamiden zu finden (8.49 ppm, vgl. 8.00 ppm (*Z*)-*N*-Methylformamid (*Z*)-MeN(H)C<u>H</u>O).[59] Das ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt zwei Resonanzen im typischen Bereich von Formamiden (172.9 ppm, vgl. 165.4 ppm (*E*)-*N*-Methylformamid (*E*)-MeN(H)<u>C</u>HO)[59] und Cyanamiden (123.4 ppm, vgl. 128.7 ppm Benzoylcyanamid PhC(O)N(H)<u>C</u>N).[66] Ebenso findet man im ^{14}N-NMR-Spektrum zwei Resonanzen im typischen Bereich von Cyanamiden (–190 ppm, vgl. –184 ppm Cyanamid $H_2NC\underline{N}$)[67] und Formamiden (–245 ppm, vgl. –268 ppm ^{15}N-Formamid $HC(O)^{15}\underline{N}H_2$).[68] Außerdem kann man das Formylcyanamidanion bei allen in dieser Arbeit dargestellten Alkaliformylcyanamiden im FAB$^-$-Massenspektrometrieexperiment detektieren, wobei die Intensitäten der erhaltenen Signale beachtlich größer sind als beim Diformylamidanion (Abschnitt 3.2.2.1). Darüber hinaus lassen sich alle Normalschwingungen, die die Rechnung auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau für das Formylcyanamidanion in der Gasphase als sichtbar vorhersagt, durch die Kombination von Raman- und Infrarotspektroskopie bei den drei festen Salzen - Lithium-, Natrium- und Kaliumformylcyanamid - relativ gut bestimmen; wobei sich selbst die gemessenen Raman- bzw. IR-Intensitäten in den auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau berechneten Raman-Aktivitäten bzw. IR-Intensitäten relativ gut widerspiegeln (siehe Tabelle 17 auf der nächsten Seite).

Das bisher unbekannte Silberformylcyanamid (SilberFCA) wurde in dieser Arbeit aufgrund seiner Instabilität und seiner schlechten Löslichkeit, die u.a. für Silberpseudohalogenide (vgl. Abschnitt 2.1) typisch ist, nur mittels der Schwingungsspektroskopie (Raman- und IR-Spektroskopie, siehe ebenfalls Tabelle 17) und der Elementaranalyse (siehe Abschnitt 7.5.2.4) charakterisiert. Allerdings sind in den Schwingungsspektren wegen Aufheizeffekten bzw. schwacher IR-Absorbtion des Silberformylcyanamids nur die Normalschwingungen zu finden, die laut DFT-Rechnung auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau relativ intensitätsstark sind. Instabil ist Silberformylcyanamid bezüglich Licht- und auch Wärmeeinwirkung. Nach dreistündiger Ein-

wirkung von diffusem Tageslicht bzw. nach eintägiger Aufbewahrung bei Raumtemperatur unter völligem Lichtausschluss war die jeweilige Silberformylcyanamidprobe zerstört und lieferte dann weder bei der Elementaranalyse noch schwingungsspektroskopisch sinnvolle Daten.

Tab. 17 Berechnete und experimentelle Schwingungsdaten des Formylcyanamidanions (cm^{-1}).

Zuordnung	B3LYP/	LithiumFCA		NatriumFCA		KaliumFCA		SilberFCA	
	6-31G(d,p)[a]	Raman[b]	IR[c]	Raman[b]	IR[c]	Raman[b]	IR[c]	Raman[b]	IR[d]
$\nu_{C–H}$	2762(101,235)	2910(2)	2896w	2882(3)	2882w	2857(3)	2857m	2916(2)	2894w
$\nu_{C\equiv N}$	2252(102,391)	2210(10)	2202s	2180(10)	2207s	2178/2142(9)	2196s	2181(10)	2184s
$\nu_{C=O}$	1748(4,782)	1594/1573(2)	1589vs	1578(4)	1597vs	1606/1592(2)	1622vs	1598(2)	1614s
$\delta_{C–H}$	1442(11,6)	1384(3)	1388m	1383(3)	1384m	1402(5)	1402m	1390(2)	1396w
$\nu_{as,C–N}$	1358(10,157)	1328(9)	1334s	1329/1300(4)	1320s	1330/1306(1)	1313s	1319(1)	1292m
$\nu_{s,C–N}$	1094(5,59)	1006(2)	1090w	984(3)	1086m	1001(1)	1080s	-	1084w
$\gamma_{C–H}$	1039(3,4)	864(3)	1001w	843(3)	963w	882(1)	930w	-	-
δ_{NCN}	638(8,4)	617(1)	640w	613(1)	638w	642(10)	642m	634(6)	-
δ_{NCO}	607(4,3)	604(1)	600m	-	608m	611(1)	592m	607(1)	-
γ_{NCN}	578(2,9)	543(1)	540m	522(1)	524m	-	553w	556(1)	-
$\delta_{NC–N–CHO,bending}$	200(6,8)	262(9)	-	216(4)	-	230(4)	-	236(3)	-
$\gamma_{NC–N–CHO,twist}$	191(1,18)	158(4)	-	132(5)	-	140(3)	-	-	-

[a] (*E*)-Konformer, in Klammern (Raman-Aktivitäten in $Å^4$/AMU, IR-Intensitäten in km/mol); [b] Pulver, Raman-Intensität auf relativen Wert 10 skaliert; [c] KBr-Pressling; [d] Pulver (ATR-Einheit).

Alkaliformylcyanamide sollte man wie Alkalidiformylamide (Abschnitt 3.2.2.1) unter trockenem Stickstoff aufbewahren, da sie ebenfalls hygroskopisch sind und durch Feuchtigkeit, wie ^{13}C-NMR-Messungen zeigten, langsam zu Alkaliformiaten und Cyanamid hydrolysiert werden (Gleichung 17, M = Alkalimetall).

$$M[N(CHO)CN] + H_2O \rightarrow M[HCO_2] + H_2NCN \qquad \textbf{Gleichung 17}$$

Die Ergebnisse der DSC-Experimente zur thermischen Stabilität ausgewählter Alkaliformylcyanamide (M[N(CHO)CN], M = Li, Na, K) sind in Tabelle 18 aufgeführt. Für jedes Salz erfolgte je eine Messung mit einer Heizrate β = 10 °C/min. Lithiumformylcyanamid zersetzt sich ohne zu schmelzen ab 194 °C in exothermer Reaktion. Natriumformylcyanamid besitzt einen Schmelzpunkt von 253 °C und zersetzt sich ab 301 °C in exothermer Reaktion. Kaliumformylcyanamid schmilzt bei 182 °C und zersetzt sich ab 259 °C auch in exothermer Reaktion. Silberformylcyanamid wurde aufgrund seiner Instabilität nicht thermoanalytisch untersucht.

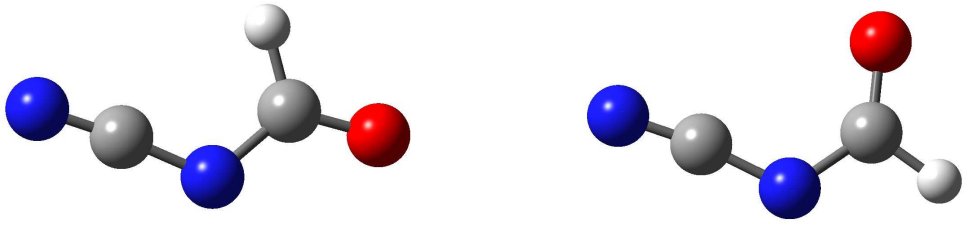
Tab. 18 Thermische Eigenschaften von ausgewählten Alkaliformylcyanamiden.

M[N(CHO)CN]	Smp. (°C)	T_{dec} (°C)[a]
Li[N(CHO)CN]	-[b]	194
Na[N(CHO)CN]	253	301
K[N(CHO)CN]	182	259

[a] T_{dec} = Zersetzungstemperatur (onset); [b] es wurde kein Schmelzpunkt gefunden.

3.2.3.3 Struktur und Bindungsverhältnisse des Formylcyanamidanions

Die zwei möglichen Konformere für das Formylcyanamidanion (siehe Abbildung 18; Atome: C grau, N blau, O rot, H weiß) wurden auf dem B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau vollständig geometrieoptimiert.



(*E*) (*Z*)

Abb. 18 Berechnete Strukturen der zwei Formylcyanamidanion-Konformere.

Ein Vergleich der auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau berechneten absoluten Energien der zwei planaren C_1-symmetrischen Formylcyanamidanion-Konformere (Tabelle 19) zeigt, dass das (*E*)-Konformer um rund 1 kcal/mol günstiger liegt als das (*Z*)-Konformer.

Tab. 19 Ausgewählte berechnete Strukturdaten der zwei Formylcyanamidanion-Konformere.

Konformer	(*E*)	(*Z*)
d(C-H)/Å	1.123	1.118
d(C-O)/Å	1.235	1.239
d(N-CHO)/Å	1.354	1.350
d(N-CN)/Å	1.318	1.324
d(CNC-N)/Å	1.181	1.179
<(C-N-C)/°	117.6	119.3
<(N-C-H)/°	115.4	109.9
<(H-C-O)/°	118.8	119.0
<(O-C-N)/°	125.8	131.1
<(N-C-N)/°	174.9	172.4
<(N-C-C-O)/°	–180.0	0.0
E_{abs}/Hartree	–261.5743	–261.5734

Da das (*E*)-Konformer das energetisch günstigere Formylcyanamidanion-Konformer darstellt, soll im Folgenden nur dieses näher betrachtet und untersucht werden. Die CO-Doppel- und die CN-Dreifachbindung des (*E*)-Formylcyanamidanions sind mit 1.235 Å bzw. 1.181 Å (vgl. Tabelle 19) im Vergleich zu den Kovalenzradiensummen[61] von 1.230 Å bzw. 1.150 Å ein wenig zu lang. Die CN-Einfachbindungen sind dagegen mit 1.354 Å bzw. 1.318 Å (Tab. 19) gegenüber der Summe der Kovalenzradien[61] von 1.470 Å etwas zu kurz. Diese Unterschiede lassen sich wie beim Diformylamidanion (Abschnitt 3.2.2.2) mit der in diesem System vorhan-

denen Amidmesomerie erklären (Abbildungen 19 und 20). Die Winkel an dem Formylkohlenstoffatom des (*E*)-Formylcyanamidanions weichen leicht von den zu erwartenden 120 ° der Idealgeometrie eines formalen sp^2-Zentrums ab (Tabelle 19, Seite 36).

Die elektronische Struktur des (*E*)-Formylcyanamidanions kann mit mehreren Resonanzformeln erklärt werden (Abbildung 19). Während die Resonanzformel **A** formal ein Formylcarbodiimid ist, stellt die Struktur **B** ein Formylcyanamid dar. Struktur **C** kann formal in die Substanzklasse der Iminolate eingeordnet werden. Eine NBO-Analyse auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau zeigt, dass die Formylcyanamidstruktur **B** in der Gasphase tatsächlich die Resonanzformel mit der größten Gewichtung ist.

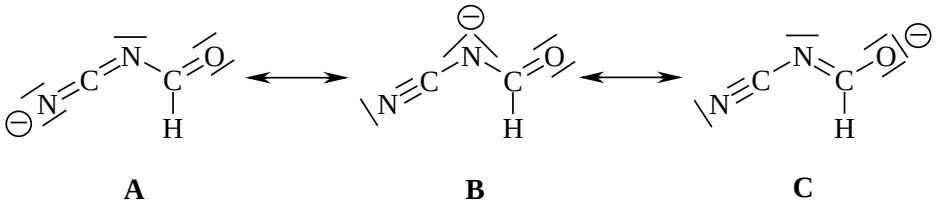


Abb. 19 Resonanzformeln des (*E*)-Formylcyanamidanions.

Der Carbodiimid- bzw. Iminolatstruktur entsprechend gibt es jedoch starke Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen[62] von 65.0 kcal/mol bzw. 91.8 kcal/mol zwischen dem passenden freien Elektronenpaar (LP) am zentralen Stickstoffatom und dem passenden antibindenden π^*-Orbital der CN-Dreifach- bzw. dem antibindenden π^*-Orbital der CO-Doppelbindung (vgl. Abb. 20).

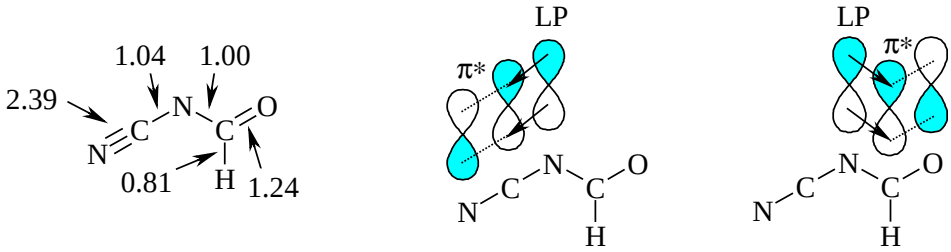


Abb. 20 Bindungsordnungen und Donor-Akzeptor-WW bei dem (*E*)-Formylcyanamidanion.

Die in der NBO-Analyse errechnete NPA-Ladungsverteilung zeigt eine im Vergleich zum zentralen Stickstoffatom nur unwesentlich schwächere negative Ladung am Sauerstoffatom bzw. terminalen Stickstoffatom (Abbildung 21).

Abb. 21 Ladungsdichte- und NPA-Ladungsverteilung des (*E*)-Formylcyanamidanions.

Das auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau generierte HOMO-Bild des (*E*)-Formylcyanamidanions ist in Abbildung 22 zu sehen. Der MO-Koeffizient am Sauerstoffatom ist verglichen mit den MO-Koeffizienten der beiden Stickstoffatome etwas kleiner. Die MO-Koeffizienten an beiden Stickstoffatomen sind in etwa gleich groß. Das HOMO ist leicht bindend für die CN-Dreifachbindung und leicht bindend für die CN-Einfachbindung zur Formylgruppe, da hier schwache Überlappungen auftreten. Die Symmetrierasse des Orbitals in der Punktgruppe C_1 ist A.

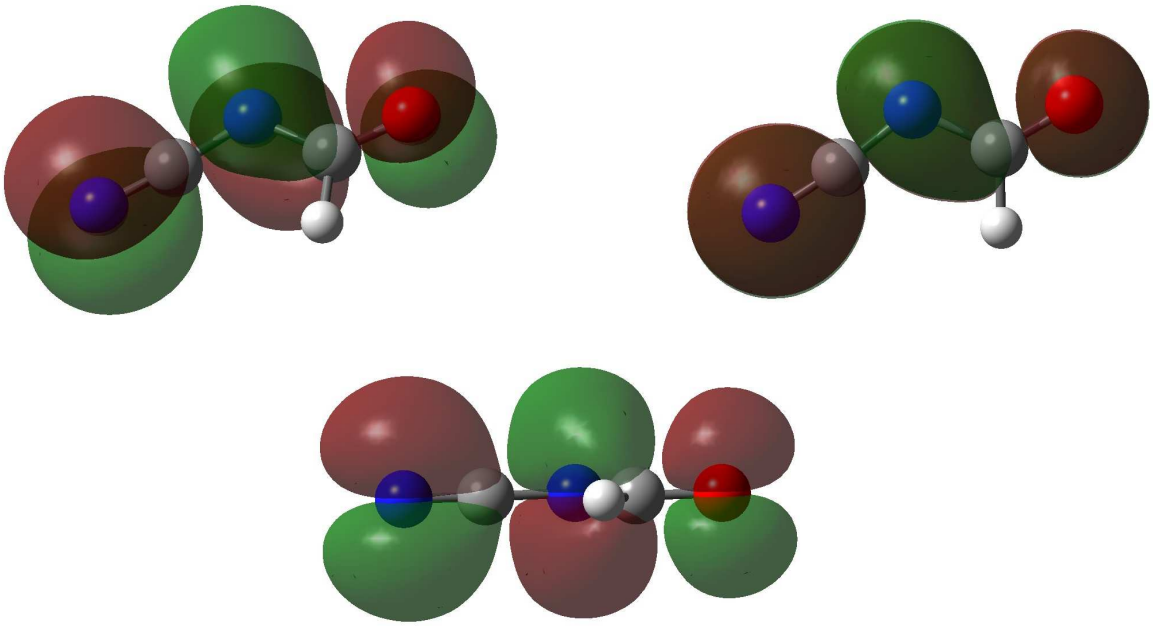


Abb. 22 HOMO des (*E*)-Formylcyanamidanions aus verschiedenen Perspektiven.

3.2.3.4 Kristallstruktur von Kaliumformylcyanamid-18-Krone-6

Die Alkaliformylcyanamide wurden bisher nur sehr unvollständig charakterisiert (siehe Abschnitt 3.1), daher ist bis jetzt auch nichts über Strukturuntersuchungen an ihnen bekannt geworden. Wie Kaliumdiformylamid lieferte auch Kaliumformylcyanamid (KFCA) selbst keine für eine Strukturbestimmung geeigneten Kristalle, weshalb hierzu wiederum auf Kaliumformylcyanamid-18-Krone-6 (KFCA-18-Krone-6) zurückgegriffen wurde. Geeignete Einkristalle dieser Verbindung erhielt man ebenso wie von Kaliumdiformylamid-18-Krone-6 (Abschnitt 3.2.2.3) durch Umkristallisation eines Gemisches äquivalenter Mengen an KFCA und 18-Krone-6 aus Tetrahydrofuran. KFCA-18-Krone-6 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*c mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle (siehe Tabelle 20 auf der nächsten Seite). Wie von der Rechnung auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau vorhergesagt (Abschnitt 3.2.3.3) liegt das Formylcyanamidanion im Kristall von KFCA-18-Krone-6 in der energetisch günstigsten Form als (*E*)-Konformer vor (siehe Abbildung 23 auf der nächsten Seite).

Tab. 20 Kristalldaten Kaliumformylcyanamid-18-Krone-6 (KFCA-18-Krone-6).

Formel	$C_{14}H_{25}KN_2O_7$	μ, mm^{-1}	0.316
M	372.46	$\lambda_{MoK\alpha}$, Å	0.71073
Kristallsystem	monoklin	*T*, K	295
Raumgruppe	*P*c (Nr. 7)	gemessene Reflexe	3200
a, Å	8.2266(13)	unabhängige Reflexe	2955
b, Å	14.314(2)	R_{int}	0.0108
c, Å	8.1294(14)	beobachtete Reflexe	2270
α, °	90.00	*F*(000)	396
β, °	99.629(14)	R_1	0.0442
γ, °	90.00	wR_2	0.1075
V, $Å^3$	943.8(3)	GooF	1.11
Z	2	Anzahl Parameter	217
$\rho_{ber.}$, g/cm^3	1.311		

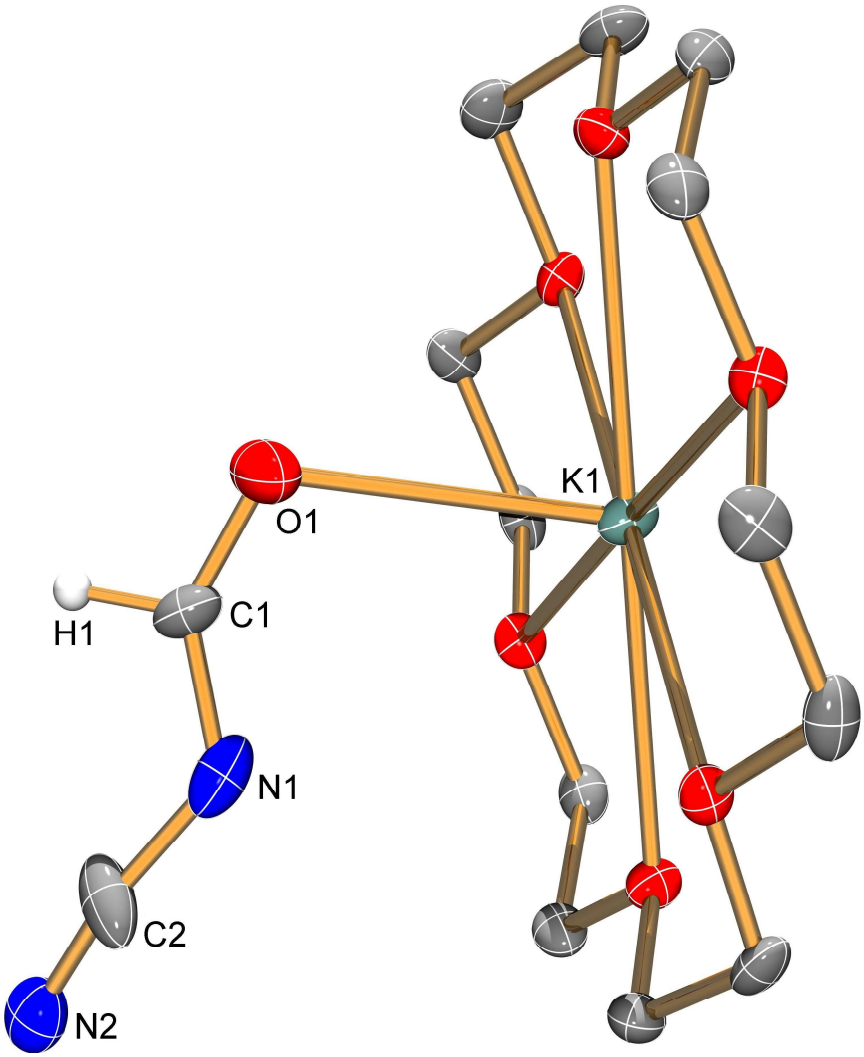


Abb. 23 ORTEP-Darstellung von KFCA-18-Krone-6, die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % bei 295 K. Die Wasserstoffatome von 18-Krone-6 wurden nicht berücksichtigt.

Tab. 21 Ausgewählte gemessene Bindungslängen und -winkel von KFCA-18-Krone-6.

O1-C1	1.174(10) Å	N1-C2	1.275(13) Å	K1-O1	2.811(7) Å
N1-C1	1.213(11) Å	N2-C2	1.151(13) Å	K1-N2A[a]	2.823(7) Å
C1-N1-C2	123.0(8) °	N1-C2-N2	161.9(9) °	K1-N2A-C2A[a]	112.7(7) °
N1-C1-O1	136.0(9) °	K1-O1-C1	113.4(6) °		

[a] Abstand zu bzw. Winkel mit zweitem Formylcyanamidanion (siehe Abb. 24, wurde in Abb. 23 nicht berücksichtigt).

Die experimentell bestimmte Struktur des Formylcyanamidanions weicht etwas von der auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau berechneten Struktur ab (vgl. Abschnitt 3.2.3.3), so ist zwar der größte Teil der experimentell bestimmten Struktur des Anions wie von der DFT-Rechnung vorhergesagt nahezu planar, der O1-C1-N1-C2-Diederwinkel beträgt –179.4 °, allerdings ist das Atom N2 nicht Teil der O1-C1-N1-C2-Ebene, der C1-N1-C2-N2-Diederwinkel beträgt 108.2 °. Eine Erklärung hierfür ist in der Koordination des N2-Atoms mit dem Kaliumkation zu suchen (Abbildung 24), die dafür sorgt, dass der Carbodiimidcharakter des N1-C2-N2-Abschnitts im Anion stärker zur Geltung kommt und damit der N1-C2-N2-Winkel mit gemessenen 161.9 ° relativ stark von dem auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau für das (*E*)-Konformer berechneten Wert von 174.9 ° abweicht.

Die gemessene Bindungslänge für die O1-C1-Bindung liegt mit 1.174 Å unter dem Wert, den man für eine CO-Doppelbindung erwartet (Summe der Kovalenzradien[61] für eine CO-Doppelbindung: 1.230 Å), und unter dem auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau für das (*E*)-Konformer berechneten Wert (1.235 Å, Abschnitt 3.2.3.3). Die Werte für die N1-C1- und die N1-C2-Bindung liegen mit 1.213 Å bzw. mit 1.275 Å unter den auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau für das (*E*)-Konformer berechneten Werten (1.354 Å bzw. 1.318 Å) und nahe der Bindungslänge, die man für eine CN-Doppelbindung erwartet (Kovalenzradiensumme[61] für eine CN-Doppelbindung: 1.270 Å). Die experimentell bestimmte Bindungslänge für die N2-C2-Bindung entspricht mit 1.151 Å dem Wert, den man für eine CN-Dreifachbindung erwartet (Summe der Kovalenzradien[61] für eine CN-Dreifachbindung: 1.150 Å), und liegt unter dem für das (*E*)-Konformer auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau berechneten Wert (1.181 Å).

Der gemessene Wert von 136.0 ° für den N1-C1-O1-Winkel weicht relativ stark von dem auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau berechneten Wert von 125.8 ° für den N-C-O-Winkel des (*E*)-Konformers ab (siehe Abschnitt 3.2.3.3). Dagegen weicht der gemessene Wert von 123.0 ° für den C1-N1-C2-Winkel weniger stark von dem auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau für den C-N-C-Winkel des (*E*)-Konformers berechneten Wert von 117.6 ° ab.

Kaliumformylcyanamid-18-Krone-6 stellt im Gegensatz zu Kaliumdiformylamid-18-Krone-6 (Abschnitt 3.2.2.3) ein Koordinationspolymer dar. Abbildung 24 auf der nächsten Seite zeigt die erweiterte Darstellung der Kaliumformylcyanamid-18-Krone-6-Struktur, welche aus un-

endlichen Ketten besteht, wobei an jedes Kaliumkation zwei Formylcyanamidanionen, über je einmal das Sauerstoffatom der Formylgruppe des ersten Formylcyanamidanions und je einmal das terminale Stickstoffatom der CN-Gruppe des zweiten Formylcyanamidanions, koordiniert sind. Außerdem ist an jedes Kaliumkation noch ein Molekül 18-Krone-6 über alle sechs Ethersauerstoffatome koordiniert.

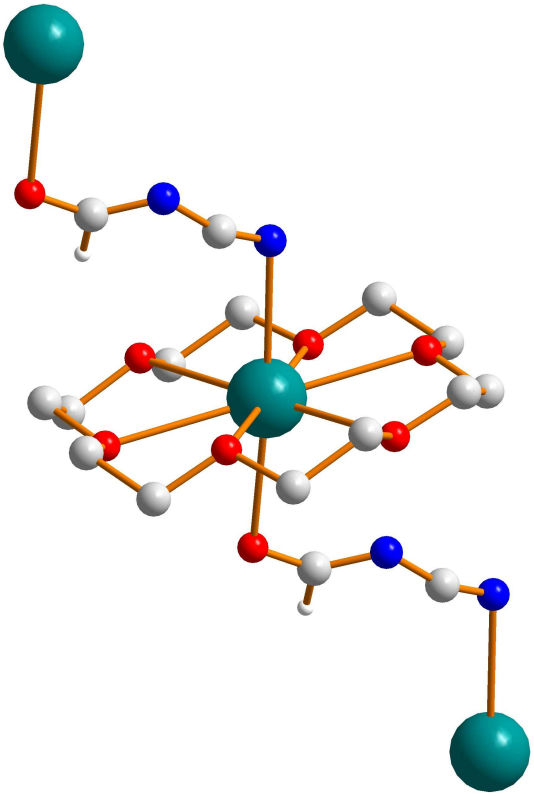


Abb. 24 Erweiterte Darstellung von Kaliumformylcyanamid-18-Krone-6 (Atome: C hellgrau, N blau, O rot, H weiß, K türkis). Die Wasserstoffatome von 18-Krone-6 wurden nicht berücksichtigt.

3.2.4 Phenylformylcyanamid

3.2.4.1 Synthese und Eigenschaften von Phenylformylcyanamid

Das noch unbekannte Phenylformylcyanamid konnte durch Cyanierung von Kaliumphenylformylamid[69] mit einem Äquivalent Bromcyan in Acetonitril erhalten werden (Abbildung 25). Phenylformylcyanamid lässt sich durch Umkristallisation aus Chloroform reinigen. Es ist bis zum Abschluss dieser Arbeit allerdings nicht gelungen von Phenylformylcyanamid Kristalle zu züchten, die für eine Strukturbestimmung geeignet gewesen wären.

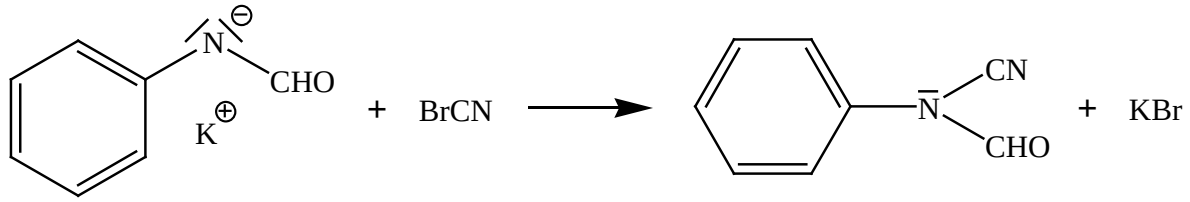


Abb. 25 Darstellung von Phenylformylcyanamid.

Das Phenylformylcyanamid wurde annähernd vollständig mithilfe der NMR-Spektroskopie (^{1}H, ^{13}C und ^{14}N), der Massenspektrometrie (EI^{+}) und der Schwingungsspektroskopie (Raman und IR) charakterisiert. Das ^{1}H-NMR-Spektrum einer Phenylformylcyanamidlösung in Chloroform zeigt ein Singulett im typischen Bereich von Formamiden (9.02 ppm, vgl. 8.55 ppm *N*,*N*-Diphenylformamid $Ph_2NC\underline{H}O$)[70] und ein Multiplett im typischen Bereich von Aromaten (7.50 - 7.18 ppm, vgl. 7.58 - 6.99 ppm *N*-Phenylformamid).[70] Im ^{13}C-NMR-Spektrum findet man eine Resonanz im typischen Bereich von Formamiden (163.5 ppm, vgl. 165.4 ppm (*E*)-*N*-Methylformamid (*E*)-MeN(H)$\underline{C}$HO),[59] vier Resonanzen im typischen Bereich von Aromaten (130.7, 129.7, 129.4 und 127.3; vgl. 140.9 - 124.0 *N*,*N*-Diphenylformamid)[70] und eine Resonanz im typischen Bereich von Cyanamiden (116.3 ppm, vgl. 111.2 ppm *N*-Phenylcyanamid PhN(H)$\underline{C}$N).[71] Im ^{14}N-NMR-Spektrum findet man eine Resonanz im typischen Bereich von Cyanamiden (–159 ppm, vgl. –164 ppm 2,6-Dichlorphenyl-^{15}N(H)C$^{15}\underline{N}$)[72] und eine Resonanz im typischen Bereich von Formamiden (–203 ppm, vgl. –207 ppm Diformamid, siehe Abschnitt 3.2.1.1). Des Weiteren kann man das Phenylformylcyanamid im EI^{+}-Massenspektrometrieexperiment detektieren, obwohl die Intensität des erhaltenen Signals sehr klein ist. Von den mittels der Raman- und IR-Spektroskopie erhaltenen Schwingungsdaten werden in dieser Arbeit nur solche zur Charakterisierung des Phenylformylcyanamids herangezogen, welche relativ intensitätsstark sind (siehe Tabelle 22 auf der nächsten Seite). Außerdem sind in Tabelle 22 diesen ausgewählten experimentellen Schwingungsdaten die entsprechenden auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau für das (*E*)-Konformer von Phenylformylcyanamid berechneten

Daten gegenübergestellt. Ein Vergleich der experimentellen Schwingungsdaten des Phenylformylcyanamids mit denen des Formylcyanamidanions in Natriumformylcyanamid (siehe Tabelle 22 und Abschnitt 3.2.3.2) zeigt darüber hinaus, dass das Molekül mit zwei Ausnahmen bei der Messung durchweg höhere Wellenzahlen liefert als das Anion.

Tab. 22 Ausgewählte ber. und exp. Schwingungsdaten des Phenylformylcyanamids (cm^{-1}).

Zuordnung[a]	B3LYP/ 6-31G(d,p)[b]	Phenylformylcyanamid Raman[c]	Phenylformylcyanamid IR[d]	Natriumformylcyanamid Raman[c]	Natriumformylcyanamid IR[e]
$\nu_{s,C-H,Ph}$	3216(233,9)	3067(7)	3066w	-	-
$\nu_{as,C-H,Ph}$	3200(107,9)	2985(8)	2953w	-	-
ν_{C-H}	3023(115,41)	2906(1)	2908w	2882(3)	2882w
$\nu_{C\equiv N}$	2354(112,108)	2262/2237(2)	2265/2229m	2180(10)	2207s
$\nu_{C=O}$	1831(22,311)	1756(4)	1664vs	1578(4)	1597vs
$\nu_{s,C=C,Ph}$	1656(51,18)	1596(5)	1592m	-	-
$\nu_{as,C=C,Ph}$	1538(4,59)	1498(0.5)	1490s	-	-
δ_{C-H}	1447(6,2)	1438(1)	1386w	1383(3)	1384m
$\delta_{s,C-H,Ph}$	1369(2,2)	1341(3)	1346m	-	-
$\nu_{as,C-N}$	-	-	-	1329/1300(4)	1320s
$\nu_{C(Ph)-N}/\nu_{s,C-N}$	1284(71,163)	1179(1)	1182s	984(3)	1086m
$\nu_{as,C-N}$	1216(2,96)	1160(1)	1149s	-	-
$\delta_{as,C-H,Ph}$	1115(1,5)	1124(0.5)	1125m	-	-
δ_{CNC}	1102(1,38)	-	1072m	-	-
$\delta_{as,CCC,Ph}$	1053(16,4)	1026(2)	1012m	-	-
$\delta_{s,CCC,Ph}$	1018(26,1)	1002(10)	1002w	-	-
γ_{C-H}	1012(3,1)	937(1)	965w	843(3)	963w
$\gamma_{as,C-H,Ph}$	926(3,3)	912(0.5)	918w	-	-
$\gamma_{s,C-H,Ph}$	756(6,27)	748(3)	725s	-	-
δ_{NCN}	638(4,22)	614(1)	639m	613(1)	638w
δ_{NCO}	596(6,4)	539(3)	-	-	608m
γ_{NCN}	495(3,7)	483(1)	-	522(1)	524m

[a] Das Kürzel Ph soll verdeutlichen, dass die indizierte Schwingung vom Phenylrest herrührt bzw. dass das besagte Atom Teil des Phenylrestes ist. Bei den Deformationsschwingungen bedeutet s (symmetrisch) alle jeweils beobachteten Atome besitzen die gleiche Schwingungsrichtung und as (antisymmetrisch) ein Teil der jeweils beobachteten Atome besitzt eine entgegengesetzte Schwingungsrichtung. [b] (*E*)-Konformer, in Klammern (Raman-Aktivitäten in $Å^4$/AMU, IR-Intensitäten in km/mol); [c] Pulver, Raman-Intensität auf relativen Wert 10 skaliert; [d] Pulver (ATR-Einheit); [e] KBr-Pressling.

Obwohl Phenylformylcyanamid nicht hygroskopisch ist sollte man es wie die Alkaliformylcyanamide (Abschnitt 3.2.3.2) unter trockenem Stickstoff aufbewahren, da es trotzdem durch Feuchtigkeit, wie ^{13}C-NMR-Messungen zeigten, langsam zu Ameisensäure und Phenylcyanamid hydrolysiert wird (Gleichung 18), wobei die labile Pseudohalogenwasserstoffsäure Phenylcyanamid teilweise trimerisiert.[73]

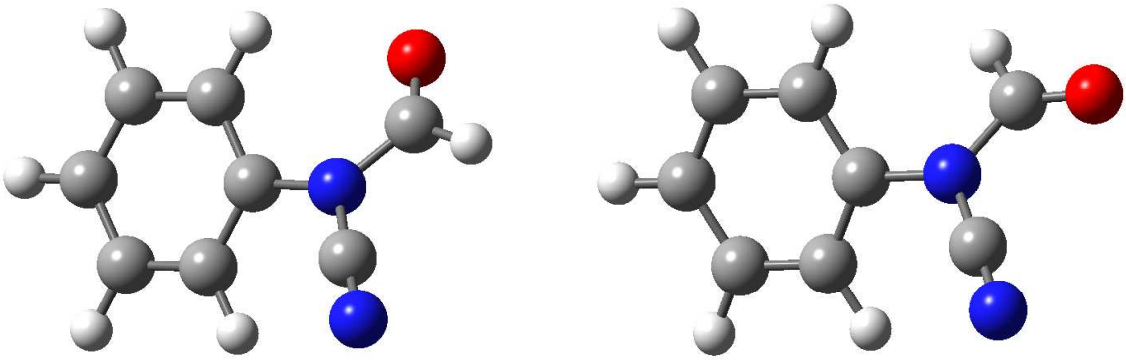
$$PhN(CHO)CN + H_2O \rightarrow HCO_2H + Ph(H)NCN \qquad \textbf{Gleichung 18}$$

Die Untersuchung der thermischen Stabilität des reinen Phenylformylcyanamids mittels einer DTA/TGA-Messung (Heizrate β = 10 °C/min) zeigt, dass es einen Schmelzpunkt bei 55 °C

aufweist und bei 195 °C unter Normaldruck größtenteils verdampft (endothermer Effekt, Gewichtsverlust rund 74 %). Im Gegensatz zu anderen kovalenten Pseudohalogenidverbindungen (siehe Abschnitte 2.1 und 3.1) weist Phenylformylcyanamid damit eine beachtliche thermische Stabilität auf, verantwortlich dafür ist ein π-Bindungssystem, das über das gesamte Molekül delokalisiert ist (vgl. Abschnitt 3.2.4.2).

3.2.4.2 Struktur und Bindungsverhältnisse des Phenylformylcyanamids

Die zwei möglichen Phenylformylcyanamid-Konformere wurden auf dem B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau vollständig geometrieoptimiert (Abbildung 26; Atome: C grau, N blau, O rot, H weiß).



(*E*) (*Z*)

Abb. 26 Berechnete Strukturen der zwei Phenylformylcyanamid-Konformere.

Ein Vergleich der auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau berechneten absoluten Energien der zwei nicht planaren C_1-symmetrischen Phenylformylcyanamid-Konformere (vgl. Tabelle 23 auf der nächsten Seite) zeigt ebenso wie für das Formylcyanamidanion (Abschnitt 3.2.3.3), dass das (*E*)-Konformer um rund 1 kcal/mol günstiger liegt als das (*Z*)-Konformer. Da das (*E*)-Konformer das energetisch günstigere Phenylformylcyanamid-Konformer darstellt, soll im Folgenden nur dieses näher betrachtet und untersucht werden.

Die auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau berechnete C_1-symmetrische Struktur des (*E*)-Phenylformylcyanamids ist nicht planar, da die Phenylringebene und die näherungsweise ebene Formylcyanamideinheit (OHC-N(-C_{Ph})-CN-Diederwinkel: 175.1 °, vgl. Tabelle 23) einen Winkel von maximal 34.5 ° einschließen (OHC-N-C_{Ph}-$C_{Ph}H_{Ph}$-Diederwinkel: 145.5 °), dabei liegen das Ringkohlenstoffatom in ipso-Stellung und das zentrale Stickstoffatom in beiden „Ebenen“ gleichzeitig (O-C-N-C_{Ph}-Diederwinkel: 3.2 °). Außerdem fällt die Bindung dieser beiden Atome mit der Drehachse der „Ebenen“ zusammen, deswegen liegen auch die Atome in para-Stellung am Ring auf dieser Drehachse und damit in beiden „Ebenen“ gleichzeitig.

Das Phänomen, dass bei Phenyldiacylamiden die Phenylringebene etwas aus der Diacylamidebene gedreht ist, wurde unter anderem bereits bei der Bestimmung der Kristallstruktur von Phenyldiformylamid beobachtet.[74] Es kann angenommen werden, dass die Ursache für dieses Phänomen, ähnlich wie beim Trinitromethanidanion,[75] bei dem eine Nitrogruppe leicht aus der Ebene gedreht ist, die Balance zwischen Resonanzstabilisierung und sterischer Abstoßung ist.

Tab. 23 Ausgewählte berechnete Strukturdaten der zwei Phenylformylcyanamid-Konformere.

Konformer[a]	(*E*)	(*Z*)
d(C-H)/Å	1.103	1.102
d(C-O)/Å	1.205	1.204
d(N-CHO)/Å	1.413	1.411
d(N-CN)/Å	1.351	1.352
d(N-C_{Ph})/Å	1.448	1.443
d(CNC-N)/Å	1.165	1.164
<(NC-N-CHO)/°	116.5	118.6
<(N-C-H)/°	110.7	110.9
<(H-C-O)/°	124.6	125.2
<(O-C-N)/°	124.6	123.9
<(N-C-N)/°	178.7	178.3
<(NC-N-C_{Ph})/°	118.9	119.3
<(OHC-N(-C_{Ph})-CN)/°	175.1	175.7
<(O-C-N-C_{Ph})/°	3.2	178.6
<(OHC-N-C_{Ph}-$C_{Ph}H_{Ph}$)/°	145.5	132.6
E_{abs}/Hartree	–493.1694	–493.1679

[a] Mit Ph indizierte Atome sind Teil des Phenylrestes.

Im (*E*)-Phenylformylcyanamid ist die CO-Doppelbindung mit 1.205 Å bzw. sind die CN-Einfachbindungen mit 1.413 Å, 1.351 Å und 1.448 Å (Tabelle 23) gegenüber der entsprechenden Kovalenzradiensumme[61] von 1.230 Å bzw. 1.470 Å etwas zu kurz. Die CN-Dreifachbindung des (*E*)-Phenylformylcyanamids ist dagegen mit 1.165 Å im Vergleich zur Kovalenzradiensumme[61] von 1.150 Å ein wenig zu lang. Die Winkel an dem Formylkohlenstoffatom des (*E*)-Phenylformylcyanamids (Tabelle 23) weichen leicht von den zu erwartenden 120 ° der Idealgeometrie eines formalen sp^2-Zentrums ab. Darüber hinaus sieht man in Tabelle 23, dass die Winkel an dem zentralen Stickstoffatom ebenfalls nur leicht von 120 ° abweichen, woraus man schließen kann, dass hier ebenso ein formales sp^2-Zentrum vorliegt.

Diese strukturellen Befunde stehen gut im Einklang mit der elektronischen Struktur des (*E*)-Phenylformylcyanamids, die mit mehreren Resonanzformeln erklärt werden kann (siehe Abbildung 27 auf der nächsten Seite). Während die Resonanzformel **A** formal ein Carbodiimid ist, stellt die Struktur **B** ein Formylcyanamid dar. Struktur **C** kann formal in die Substanz-

klasse der Iminolate eingeordnet werden. Außerdem sind beim (*E*)-Phenylformylcyanamid durch Einbeziehung des Phenylrings in das Resonanzsystem die drei chinoiden Resonanzformeln **D**, **E** und **F** möglich. Eine NBO-Analyse auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau zeigt allerdings, dass die Formylcyanamidstruktur **B** in der Gasphase die Resonanzformel mit der größten Gewichtung ist.

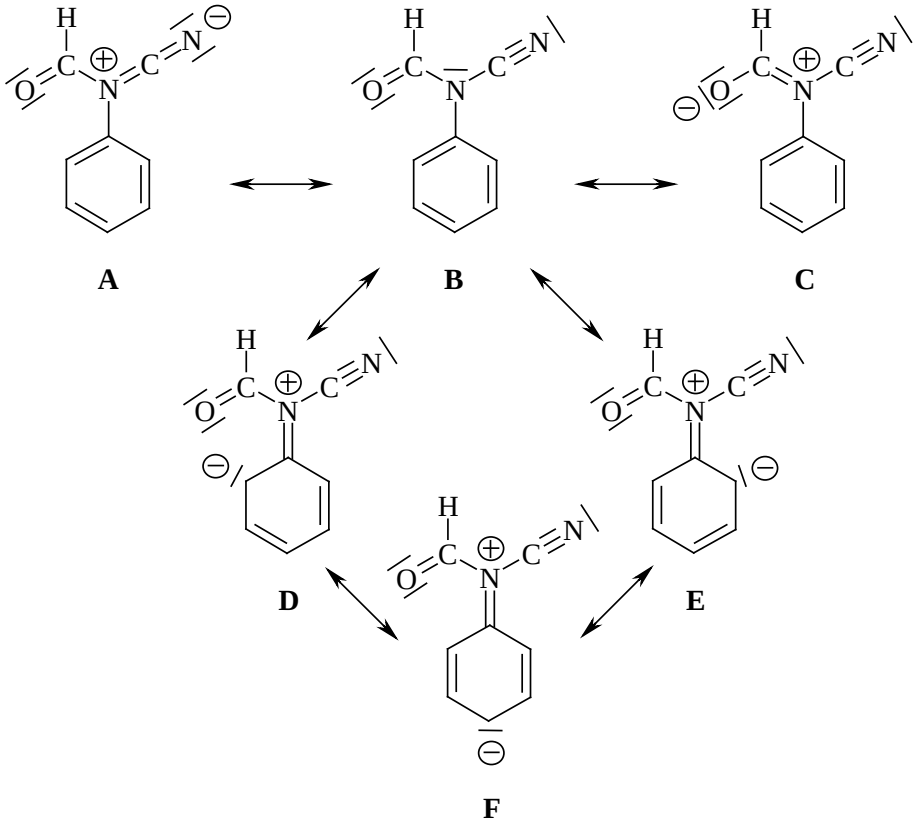


Abb. 27 Resonanzformeln des (*E*)-Phenylformylcyanamids.

Es gibt jedoch starke Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen[62] von 17.4 kcal/mol, 40.0 kcal/mol bzw. 44.2 kcal/mol zwischen dem freien Elektronenpaar (LP) am zentralen Stickstoffatom und dem passenden antibindenden π^*-Orbital des Phenylrings, dem passenden antibindenden π^*-Orbital der CN-Dreifach- bzw. dem antibindenden π^*-Orbital der CO-Doppelbindung (vgl. Abbildung 28).

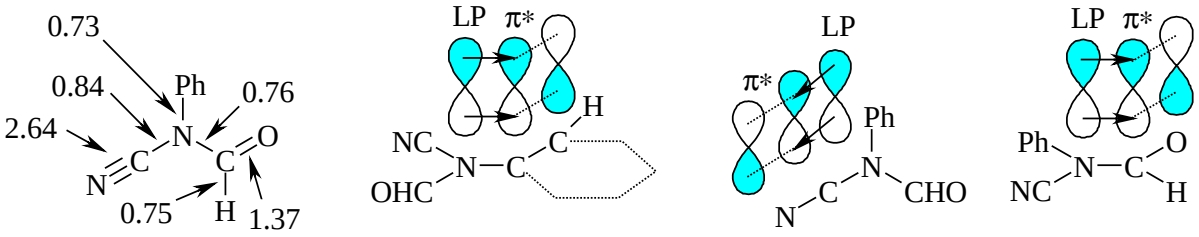


Abb. 28 Bindungsordnungen und Donor-Akzeptor-WW bei (*E*)-Phenylformylcyanamid.

Die in der NBO-Analyse errechnete NPA-Ladungsverteilung zeigt, dass innerhalb des (*E*)-Phenylformylcyanamidmoleküls die positiven Ladungsanteile über alle Wasserstoff- und die drei Kohlenstoffatome, die direkt mit dem zentralen Stickstoffatom in Verbindung stehen, verteilt vorliegen. Die negativen Ladungsanteile verteilen sich auf das Sauerstoffatom, die Stickstoff- und die übrigen Kohlenstoffatome des Phenylrings, wobei das Sauerstoffatom und die Stickstoffatome die größeren negativen Ladungsanteile tragen (Abb. 29). Die Summe der Ladungsanteile ist null, wie für das ungeladene (*E*)-Phenylformylcyanamidmolekül zu erwarten war.

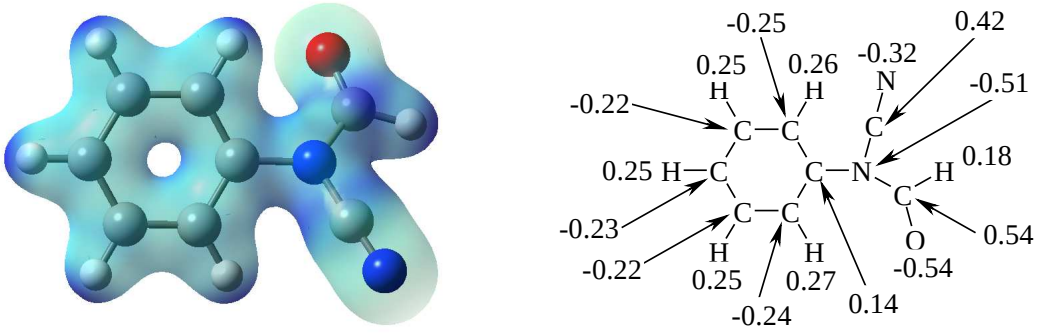


Abb. 29 Ladungsdichte- und NPA-Ladungsverteilung des (*E*)-Phenylformylcyanamids.

Das auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau generierte HOMO-Bild des (*E*)-Phenylformylcyanamids ist in Abbildung 30 zu sehen. Wie bei dem (*E*)-Formylcyanamidanion (Abschnitt 3.2.3.3) ist der MO-Koeffizient am Sauerstoffatom verglichen mit den MO-Koeffizienten der beiden Stickstoffatome etwas kleiner und sind die MO-Koeffizienten an beiden Stickstoffatomen in etwa gleich groß. Das HOMO ist leicht bindend für die CN-Dreifachbindung und leicht bindend für die CN-Einfachbindung zur Formylgruppe, weil hier schwache Überlappungen auftreten. Interessant ist, dass das HOMO auch leicht bindend für die CN-Einfachbindung zwischen dem Phenylring und der Formylcyanamideinheit wirkt, da hier eine schwache Überlappung über Kreuz vorliegt. Die Symmetrierasse des Orbitals in der Punktgruppe C_1 ist A.

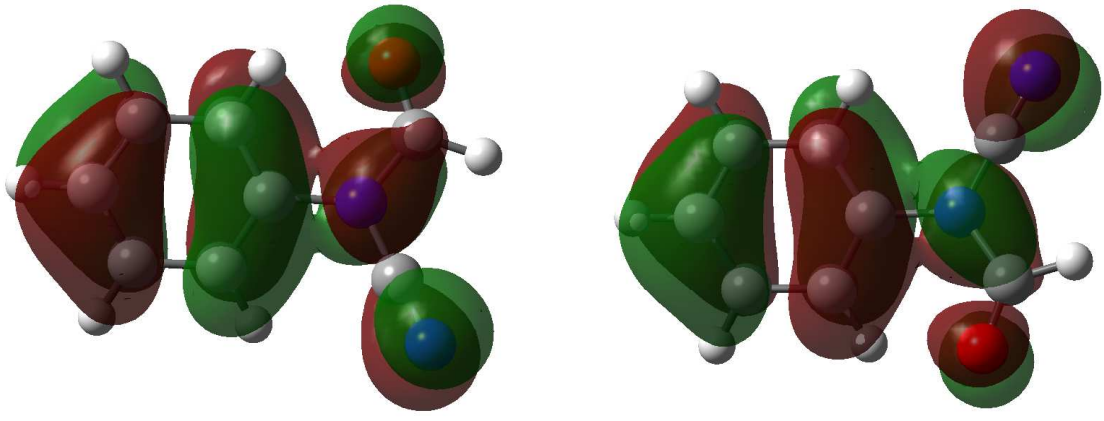


Abb. 30 HOMO des (*E*)-Phenylformylcyanamids aus verschiedenen Perspektiven.

3.2.5 Alkalidicyanamide

3.2.5.1 Synthese und Eigenschaften von Alkalidicyanamiden

Natriumdicyanamid ist kommerziell erhältlich, deshalb können andere Alkalidicyanamide ausgehend von Natriumdicyanamid dargestellt werden. Nach Purdy *et al.*[14b] lässt sich beispielsweise Lithiumdicyanamid durch Umsetzung von Natriumdicyanamid mit Lithiumchlorid in siedendem Tetrahydrofuran darstellen (Gleichung 19). Lithiumdicyanamid wurde in dieser Arbeit zu Vergleichszwecken und zur weitergehenden Charakterisierung nach dem Verfahren von Purdy *et al.* nochmals dargestellt, dabei konnte die Ausbeute des Verfahrens von 88 % auf 93 % gesteigert werden, indem die Reaktionszeit um einen Tag verlängert und der Reaktionsrückstand einer eintägigen Soxlethextraktion unterworfen wurde.

$$Na[N(CN)_2] + LiCl \rightarrow Li[N(CN)_2] + NaCl \qquad \textbf{Gleichung 19}$$

Darüber hinaus wurde in dieser Arbeit Kaliumdicyanamid zu Vergleichszwecken dargestellt. Die Synthese von Kaliumdicyanamid erfolgt allerdings nicht wie bei Schnick *et al.*[14e] durch Ionenaustausch sondern mit einer neu entwickelten Salzmetathesereaktion, bei der Natriumdicyanamid mit Kaliumhexahydroxyantimonat in siedendem Wasser umgesetzt wird (Gleichung 20). Diese Reaktion beruht auf der Tatsache, dass die Löslichkeit[76] von Natriumhexahydroxyantimonat in Wasser sehr schlecht ist.

$$Na[N(CN)_2] + K[Sb(OH)_6] \rightarrow K[N(CN)_2] + Na[Sb(OH)_6]\downarrow \qquad \textbf{Gleichung 20}$$

Zum analytischen Nachweis des Dicyanamidanions kann man die NMR-Spektroskopie (^{13}C und ^{14}N), die Massenspektrometrie (FAB^-) und die Schwingungsspektroskopie (Raman und IR) heranziehen. Von einer ^{13}C-NMR-Messung an einer Kaliumdicyanamidlösung in D_2O (120.6 ppm) wurde erstmals von Köhler *et al.*[77] in der deutschsprachigen Literatur berichtet. Außerdem haben Purdy *et al.*[14b] im ^{13}C-NMR-Spektrum einer Lithiumdicyanamidlösung in Tetrahydrofuran für die beiden Nitrilkohlenstoffatome des Dicyanamidanions eine chemische Verschiebung von 118.5 ppm ermittelt. Diese Angaben konnten in dieser Arbeit mit gemessenen chemischen Verschiebungen von 120.4 ppm für eine Kaliumdicyanamidlösung in D_2O und 118.9 ppm für eine Lithiumdicyanamidlösung in Tetrahydrofuran bestätigt werden. Eine ^{14}N-NMR-Messung an einer Natriumdicyanamidlösung in D_2O wurde erstmals von Beck *et al.*[78] durchgeführt, dabei wurde eine chemische Verschiebung von –225 ppm für die beiden Nitrilstickstoffatome und eine chemische Verschiebung von –391 ppm für das Amidstickstoffatom gefunden. Diese Angaben finden in dieser Arbeit ihre Bestätigung in gemessenen che-

mischen Verschiebungen von –221 ppm und –389 ppm für eine Kaliumdicyanamidlösung in D_2O und in den in dieser Arbeit erstmalig gemessenen Werten von –231 ppm und –382 ppm für eine Lithiumdicyanamidlösung in Tetrahydrofuran. Des Weiteren kann man das Dicyanamidanion bei Lithium-, Natrium- und Kaliumdicyanamid im FAB^--Massenspektrometrieexperiment mit relativ guter Signalintensität detektieren. Eine Tatsache, die in der Literatur bisher unerwähnt blieb. Wie man in Tabelle 24 sehen kann, lassen sich alle Normalschwingungen, die die Rechnung auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau für das Dicyanamidanion in der Gasphase vorhersagt, durch die Kombination von Raman- und Infrarotspektroskopie bei den drei festen Salzen, Lithium-, Natrium- und Kaliumdicyanamid, relativ gut bestimmen; wobei sich selbst die gemessenen Raman- bzw. IR-Intensitäten in den auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau berechneten Raman-Aktivitäten bzw. IR-Intensitäten relativ gut widerspiegeln.

Tab. 24 Berechnete und experimentelle Schwingungsdaten des Dicyanamidanions (cm^{-1}).

Zuordnung[a]	B3LYP/ 6-31G(d,p)[b]	Lithiumdicyanamid Raman[c]	Lithiumdicyanamid IR[d]	Natriumdicyanamid Raman[c]	Natriumdicyanamid IR[d]	Kaliumdicyanamid Raman[c]	Kaliumdicyanamid IR[d]
$\nu_{s,C\equiv N} + \nu_{s,C-N}$	-	-	-	-	3208m	-	3176w
$\nu_{as,C\equiv N} + \nu_{s,C-N}$	-	-	3082w	-	3062m	-	3041m
$\nu_{s,C\equiv N}$	2289(130,72)	2235(10)	2308s	2222(10)	2289s	2212(10)	2260s
$\nu_{as,C-N} + \nu_{s,C-N}$	-	-	2221s	-	2235s	-	2214s
$\nu_{as,C\equiv N}$	2272(21,1023)	2157(2)	2163vs	2197(1)	2182s	2176/2158(2)	2139vs
$\nu_{as,C-N}$	1377(1,95)	-	1374/1343s	-	1345s	-	1322s
$\nu_{s,C-N}$	917(7,17)	939(1)	925m	928(1)	930s	914(2)	915s
$\delta_{s,NCN}$	653(5,11)	670(1)	667s	670(1)	666s	666(2)	666m
$\gamma_{as,NCN}$	547(4,0)	548(1)	-	545(1)	-	544(1)	-
$\gamma_{s,NCN}$	529(0,34)	-	542s	-	544s	-	547m
$\delta_{as,NCN}$	520(2,6)	-	510vs	517(1)	516vs	-	525s
$\delta_{NC-N-CN,bending}$	282(9,0)	224(4)	-	197(4)	-	192(4)	-

[a] Bei den Deformationsschwingungen bedeutet s (symmetrisch) beide C-Atome besitzen die gleiche Schwingungsrichtung und as (asymmetrisch) eines von beiden C-Atomen besitzt eine entgegengesetzte Schwingungsrichtung; [b] in Klammern (Raman-Aktivitäten in $Å^4$/AMU, IR-Intensitäten in km/mol); [c] Pulver, Raman-Intensität auf relativen Wert 10 skaliert; [d] KBr-Pressling.

Die Alkalidicyanamide sind in pH-neutraler Umgebung relativ hydrolyseunempfindlich. Eine Probe von Kaliumdicyanamid zeigte nach siebentägiger offener Aufbewahrung an der Luft keinerlei Änderung ihrer analytischen Daten. Lithiumdicyanamid sollte man allerdings unter trockenem Stickstoff aufbewahren, da es hygroskopisch ist.

Die Ergebnisse der DSC-Experimente zur thermischen Stabilität ausgewählter Alkalidicyanamide ($M[N(CN)_2]$, M = Li, K) sind in Tabelle 25 auf der nächsten Seite aufgeführt. Für jedes Salz erfolgte je eine Messung mit einer Heizrate β = 10 °C/min. Für das Lithiumdicyanamid können die Angaben von Purdy *et al.*[14b] (vgl. Abschnitt 3.1) bestätigt werden, es besitzt keinen Schmelzpunkt und seine exotherme Trimerisation beginnt bei 263 °C. Die Angaben von Schnick *et al.*[14e] (siehe Abschnitt 3.1) für das Kaliumdicyanamid können ebenfalls bestätigt

werden, es schmilzt bei 232 °C und trimerisiert ab 311 °C in exothermer Reaktion.

Tab. 25 Thermische Eigenschaften von ausgewählten Alkalidicyanamiden.

$M[N(CN)_2]$	Smp. (°C)	T_{trim} (°C)[a]
$Li[N(CN)_2]$	-[b]	263
$K[N(CN)_2]$	232	311

[a] T_{trim} = Trimerisationstemperatur (onset); [b] es wurde kein Schmelzpunkt gefunden.

3.2.5.2 Struktur und Bindungsverhältnisse des Dicyanamidanions

Das Dicyanamidanion wurde auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau vollständig geometrieoptimiert. Es besitzt eine V-förmige Struktur in C_{2v}-Symmetrie (Abb. 31). Die berechnete Bindungslänge der CN-Dreifachbindungen ist mit 1.180 Å, wie aus Abbildung 31 zu entnehmen ist, etwas länger als die Summe der Kovalenzradien[61] von 1.150 Å für eine CN-Dreifachbindung. Die CN-Einfachbindungen hingegen sind mit 1.315 Å kürzer als die Summe der Kovalenzradien[61] von 1.470 Å für eine CN-Einfachbindung. Das Dicyanamidanion ist planar, da der N-C-C-N-Diederwinkel 0.0 ° beträgt. Außerdem sieht man in Abbildung 31 eine leichte Krümmung bei beiden NCN-Abschnitten des Dicyanamidanions. Beide N-C-N-Winkel weichen mit 173.3 ° deutlich von den zu erwartenden 180.0 ° ab. Daher lag die Vermutung nahe, dass vielleicht zusätzliche Konformere existieren. Deshalb wurde getestet, ob das Dicyanamidanion (DCA-Anion) in mehreren Konformationen vorliegen kann. Es stellte sich jedoch heraus, dass nur diese eine Konformation existiert.

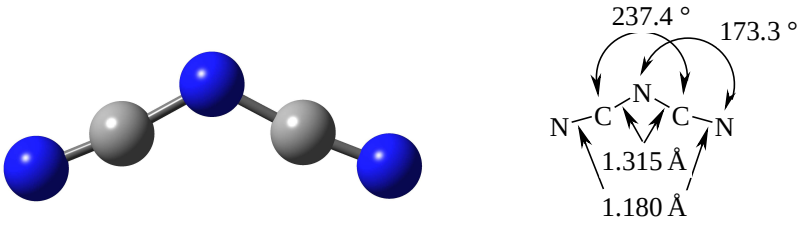


Abb. 31 Berechnete Struktur und Parameter des DCA-Anions (Atome: C grau, N blau).

Die elektronische Struktur des Dicyanamidanions kann mit mehreren Resonanzformeln erklärt werden (siehe Abbildung 32 auf der nächsten Seite). Während die Resonanzformel **B** ein Dicyanamid ist, können die Strukturen **A** und **C** formal als Carbodiimide aufgefasst werden. Eine NBO-Analyse des Dicyanamidanions auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau zeigt allerdings, dass die Dicyanamidstruktur **B** in der Gasphase tatsächlich die Resonanzformel mit der größten Gewichtung ist.

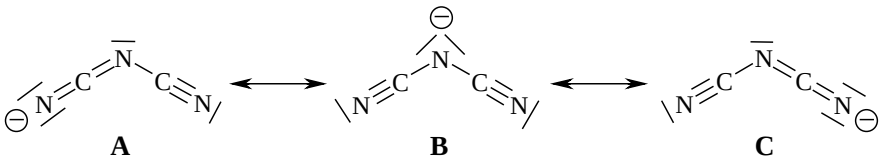


Abb. 32 Resonanzformeln des Dicyanamidanions.

Entsprechend der Carbodiimidstrukturen gibt es jedoch starke Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen[62] von 66.2 kcal/mol zwischen dem passenden freien Elektronenpaar (LP) am zentralen Stickstoffatom und dem jeweils passenden antibindenden π^*-Orbital einer der beiden CN-Dreifachbindungen (Abbildung 33).

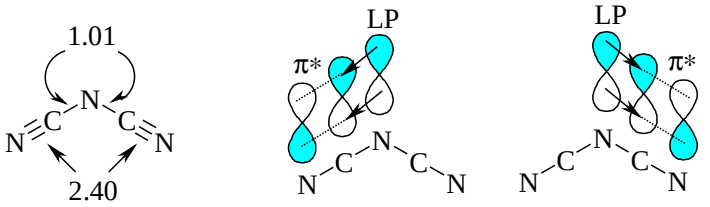


Abb. 33 Bindungsordnungen und Donor-Akzeptor-WW bei dem Dicyanamidanion.

Die in der NBO-Analyse errechnete NPA-Ladungsverteilung zeigt, im Vergleich zum zentralen Stickstoffatom, eine nur unwesentlich schwächere negative Ladung an den terminalen Stickstoffatomen (Abbildung 34).

Abb. 34 Ladungsdichte- und NPA-Ladungsverteilung des Dicyanamidanions.

Das auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau generierte HOMO-Bild (Abb. 35) zeigt, dass an allen drei Stickstoffatomen ein in etwa gleich großer MO-Koeffizient vorliegt. Das HOMO hat leicht bindenden Charakter, da eine schwache Überlappung zwischen den Kohlenstoffatomen und den terminalen Stickstoffatomen vorliegt. Die Symmetrierasse des Orbitals in der Punktgruppe C_{2v} ist B_1.

Abb. 35 HOMO des Dicyanamidanions aus verschiedenen Perspektiven.

3.2.5.3 Kristallstruktur von Lithiumdicyanamid-TMEDA

Die Kristallstruktur eines Lithiumdicyanamid-Acetonitril-Adduktes wurde bereits von Purdy *et al.*[14b] beschrieben. Eine weitergehende Recherche zeigte, dass die Kristallstruktur eines Lithiumdicyanamid-TMEDA-Adduktes noch nicht publiziert wurde. Kristalle, die für eine Strukturbestimmung geeignet waren, erhielt man durch Umkristallisation eines Gemisches äquivalenter Mengen an Lithiumdicyanamid und TMEDA (*N*,*N*,*N'*,*N'*-Tetramethylethylendiamin) aus Tetrahydrofuran. Das Lithiumdicyanamid-TMEDA-Addukt kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (Tabelle 26).

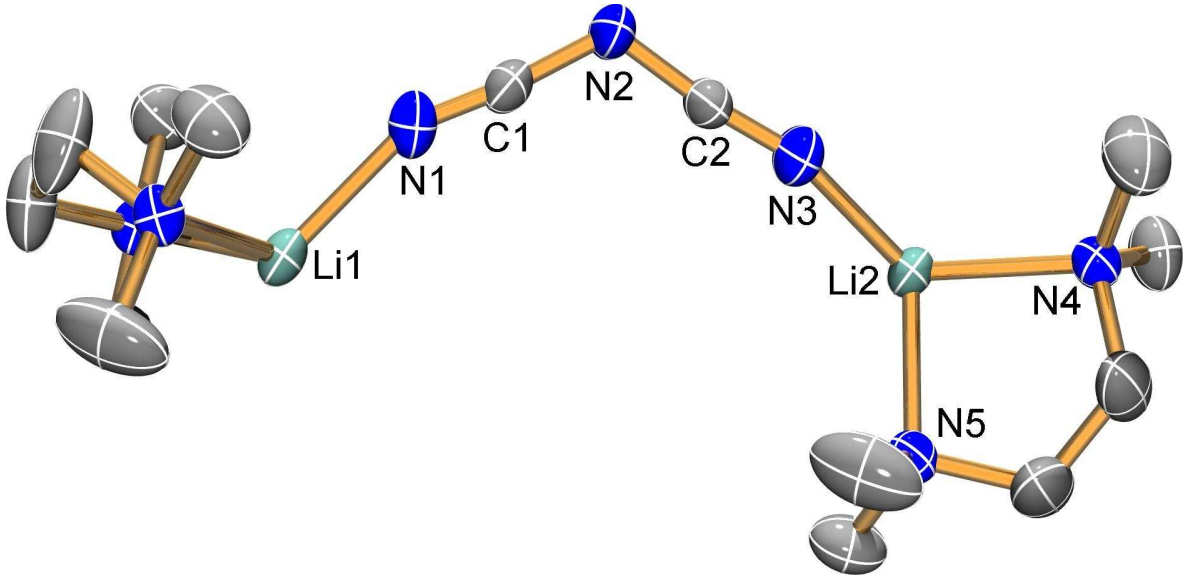


Abb. 36 ORTEP-Darstellung von Lithiumdicyanamid-TMEDA, die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % bei 200 K. Die Wasserstoffatome von TMEDA wurden nicht berücksichtigt.

Tab. 26 Kristalldaten Lithiumdicyanamid-TMEDA (LiDCA-TMEDA).

Formel	$C_8H_{16}LiN_5$	μ, mm^{-1}	0.069
M	189.19	$\lambda_{MoK\alpha}$, Å	0.71073
Kristallsystem	monoklin	*T*, K	200
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	gemessene Reflexe	5173
a, Å	10.1307(12)	unabhängige Reflexe	1624
b, Å	8.1332(6)	R_{int}	0.035
c, Å	14.8689(18)	beobachtete Reflexe	1091
α, °	90.00	*F*(000)	408
β, °	106.672(14)	R_1	0.0568
γ, °	90.00	wR_2	0.1636
V, Å^3	1173.6(2)	GooF	1.01
Z	4	Anzahl Parameter	127
$\rho_{ber.}$, g/cm^3	1.071		

Tab. 27 Ausgewählte gemessene Bindungslängen und -winkel von LiDCA-TMEDA.

N1-C1	1.142(4) Å	N3-C2	1.147(4) Å	N4-Li2	2.078(5) Å
N2-C1	1.307(4) Å	N1-Li1	1.987(5) Å	N5-Li2	2.110(5) Å
N2-C2	1.301(4) Å	N3-Li2	1.973(5) Å		
N1-C1-N2	174.3(4) °	C1-N1-Li1	156.9(3) °	N3-Li2-N5	120.13(2) °
N2-C2-N3	173.7(3) °	C2-N3-Li2	155.01(1) °	N4-Li2-N5	88.00(19) °
C1-N2-C2	118.6(3) °	N3-Li2-N4	114.32(4) °		

Im Gegensatz zur auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau berechneten Struktur (s. Abschnitt 3.2.5.2) ist die experimentell bestimmte Struktur des Dicyanamidanions nicht planar. Der gemessene C1-N2-C2-N3-Diederwinkel (–171.0 °) weicht um 9 ° vom Erwartungswert (–180.0 °) ab.

Die gemessenen Bindungslängen für die N1-C1- und die N3-C2-Bindung liegen mit 1.142 Å bzw. 1.147 Å leicht unter dem Wert, den man für eine CN-Dreifachbindung erwartet (Summe der Kovalenzradien[61] für eine CN-Dreifachbindung: 1.150 Å), und etwas unter dem auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau berechneten Wert von 1.180 Å (s. Abschnitt 3.2.5.2). Die experimentell bestimmten Werte für die N2-C1- und die N2-C2-Bindung liegen mit 1.307 Å bzw. 1.301 Å relativ nahe dem auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau berechneten Wert (1.315 Å, Abschnitt 3.2.5.2) und damit zwischen den Werten, die man für eine CN-Doppel- und eine CN-Einfachbindung erwartet (vgl. Kovalenzradiensumme[61] für eine CN-Doppel- bzw. CN-Einfachbindung: 1.270 Å bzw. 1.470 Å).

Der auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau berechnete Wert von 173.3 ° (Abschnitt 3.2.5.2) für die beiden N-C-N-Winkel wird experimentell annähernd bestätigt mit den gemessenen Werten von 174.3 ° für den N1-C1-N2-Winkel und 173.7 ° für den N2-C2-N3-Winkel. Auch der gemessene Wert von 118.6 ° für den C1-N2-C2-Winkel entspricht fast dem auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau berechneten Wert von 122.6 ° für den C-N-C-Winkel.

Der kürzeste interionische Kontakt besteht zwischen dem Stickstoffatom N3 des Dicyanamidanions und dem Lithiumkation Li2 mit einem experimentell ermittelten Abstand von 1.973 Å (vgl. Tabelle 27).

In Abbildung 37 auf der nächsten Seite ist ersichtlich, dass das Lithiumdicyanamid-TMEDA-Addukt ähnlich wie das Kaliumformylcyanamid-18-Krone-6-Addukt (siehe Abschnitt 3.2.3.4) ein Koordinationspolymer darstellt.

Die Struktur des Koordinationspolymers besteht aus unendlichen Ketten, wobei an jedes Lithiumkation zwei Dicyanamidanionen, über je eines der beiden terminalen Stickstoffatome, koordiniert sind. Außerdem ist an jedes Lithiumkation noch ein Molekül *N*,*N*,*N'*,*N'*-Tetramethylethylendiamin (TMEDA) über beide Aminstickstoffatome koordiniert.

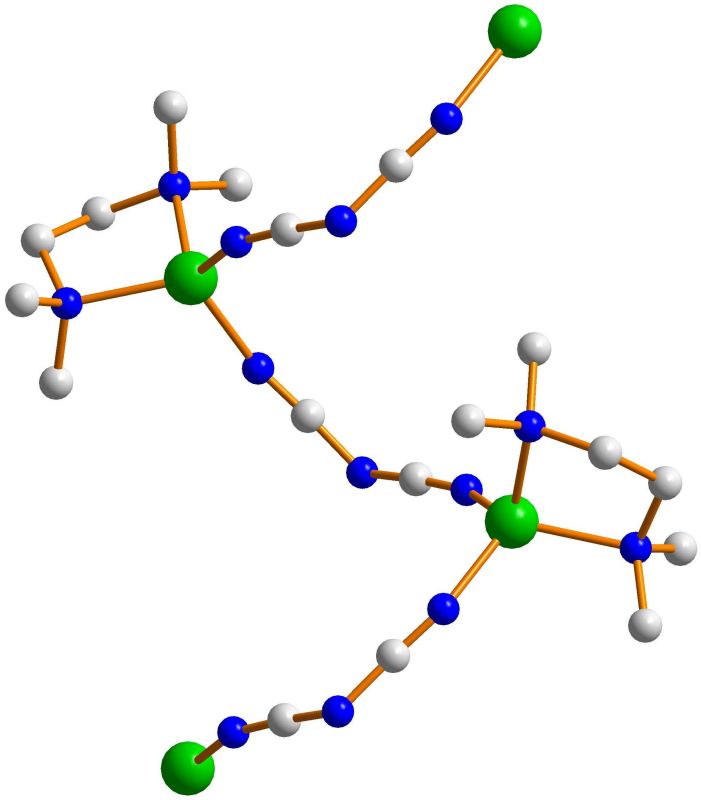


Abb. 37 Erweiterte Darstellung von LiDCA-TMEDA (Atome: C hellgrau, N blau, Li hellgrün). Die Wasserstoffatome von TMEDA wurden nicht berücksichtigt.

3.2.6 Phenyldicyanamid

3.2.6.1 Synthese und Eigenschaften von Phenyldicyanamid

Wie bereits in Abschnitt 3.1 und in einer Publikation[46] von H. Köhler und L. Jäger beschrieben sollten von Phenyldicyanamid zwei Bindungsisomere existieren (Abbildung 38).

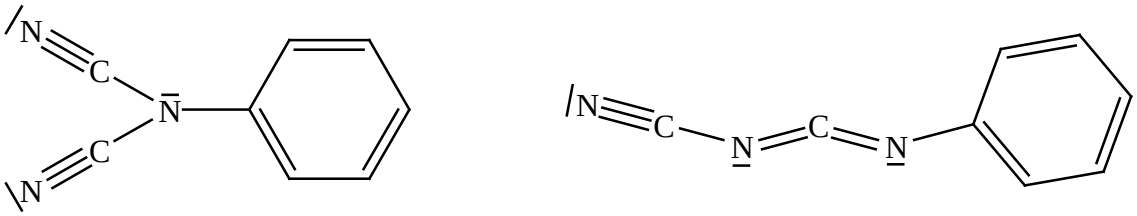


Abb. 38 Bindungsisomere: Phenyldicyanamid **A** und Phenylcyanocarbodiimid **B**.

Zur umfassenden Charakterisierung wurde das bereits bekannte Phenyldicyanamid[46,47] in dieser Arbeit nochmals dargestellt. Abweichend von der Vorschrift[46] von H. Köhler und L. Jäger konnte Kaliumphenylcyanamid[73] mit einem Äquivalent Bromcyan in Acetonitril cya-

niert werden (Abbildung 39). Wie H. Köhler und L. Jäger bereits beschrieben haben lässt sich Phenyldicyanamid sehr leicht durch Umkristallisation aus Chloroform reinigen.

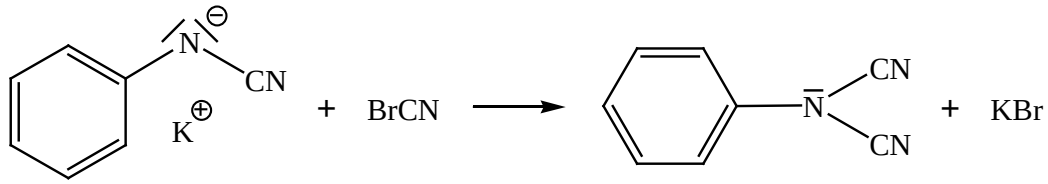


Abb. 39 Darstellung von Phenyldicyanamid.

Darüber hinaus sollte in dieser Arbeit versucht werden die Angaben[46] von H. Köhler und L. Jäger bezüglich des Phenylcyanocarbodiimids zu reproduzieren. Der Versuch Phenylcyanocarbodiimid genau nach deren Vorschrift durch Umsatz von Phenylisocyaniddichlorid[79] mit Dinatriumcyanamid[80] in Acetonitril darzustellen scheiterte (Abbildung 40). Anstatt des angegebenen kristallinen Produktes erhielt man ausschließlich einen gelben amorphen Feststoff, der sich nicht näher charakterisieren ließ.

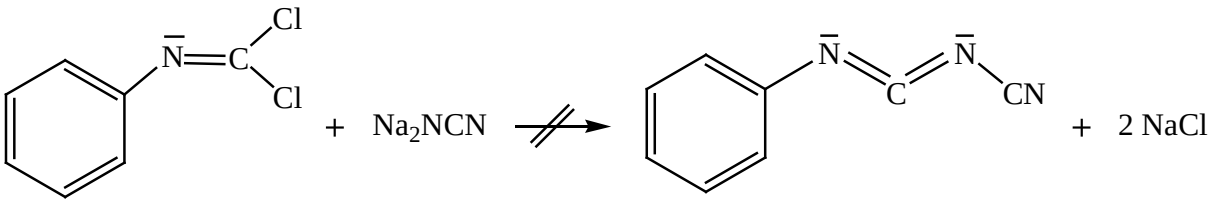


Abb. 40 Versuch der Darstellung von Phenylcyanocarbodiimid.

Zur Darstellung von Phenylcyanocarbodiimid wurden danach keine weiteren Versuche mehr unternommen. Im Folgenden soll nur noch das Phenyldicyanamid behandelt werden.

Im Unterschied zu H. Köhler und L. Jäger, die das Phenyldicyanamid nur mit einem ^{13}C-NMR- und einem unvollständigen IR-Spektrum beschrieben haben, wurde es in dieser Arbeit annähernd vollständig mithilfe der NMR-Spektroskopie (^{1}H, ^{13}C und ^{14}N), der Massenspektrometrie (EI^{+}) und der Schwingungsspektroskopie (Raman und IR) charakterisiert. Das ^{1}H-NMR-Spektrum einer Phenyldicyanamidlösung in Chloroform zeigt ein Multiplett im typischen Bereich von Aromaten (7.53 - 7.29 ppm, vgl. 7.58 - 6.99 ppm *N*-Phenylformamid).[70] Im ^{13}C-NMR-Spektrum findet man vier Resonanzen im typischen Aromatenbereich (133.4, 130.4, 127.5 und 116.1; vgl. 139.6 - 114.4 *N*-Phenylcyanamid)[71] und eine Resonanz im typischen Cyanamidbereich (103.5 ppm, vgl. 111.2 ppm *N*-Phenylcyanamid PhN(H)C<u>N</u>).[71] Im ^{14}N-NMR-Spektrum findet man zwei Resonanzen im typischen Bereich von Cyanamiden (–154 ppm, vgl. –164 ppm 2,6-Dichlorphenyl-^{15}N(H)C^{15}<u>N</u>)[72] und (–323 ppm, vgl. –322 ppm 3,5-Dichlorphenyl-^{15}<u>N</u>(H)C^{15}N).[72] Des Weiteren kann man das Phenyldicyanamid im EI^{+}-

Massenspektrometrieexperiment mit sehr guter Signalintensität detektieren. Von den mittels der Raman- und IR-Spektroskopie erhaltenen Schwingungsdaten werden in dieser Arbeit nur solche zur Charakterisierung des Phenyldicyanamids herangezogen, welche relativ intensitätsstark sind (Tabelle 28). Außerdem sind in Tabelle 28 diesen ausgewählten experimentellen Schwingungsdaten die entsprechenden auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau für das Phenyldicyanamid berechneten Daten gegenübergestellt. Darüber hinaus zeigt ein Vergleich der experimentellen Schwingungsdaten des Phenyldicyanamids mit denen des Dicyanamidanions in Kaliumdicyanamid (siehe Tabelle 28 und Abschnitt 3.2.5.1), dass das Molekül mit zwei Ausnahmen bei der Messung durchweg höhere Wellenzahlen liefert als das Anion.

Tab. 28 Ausgewählte ber. und exp. Schwingungsdaten des Phenyldicyanamids (cm^{-1}).

Zuordnung[a]	B3LYP/ 6-31G(d,p)[b]	Phenyldicyanamid		Kaliumdicyanamid	
		Raman[c]	IR[d]	Raman[c]	IR[e]
$\nu_{s,C-H,Ph}$	3222(290,5)	3066(7)	3059w	-	-
$\nu_{as,C-H,Ph}$	3203(108,8)	2984(3)	2961w	-	-
$\nu_{s,C\equiv N}$	2374(129,74)	2262(10)	2264m	2212(10)	2260s
$\nu_{as,C\equiv N}$	2353(106,146)	2225(2)	2230s	2176/2158(2)	2139vs
$\nu_{s,C=C,Ph}$	1655(48,49)	1592(4)	1563s	-	-
$\nu_{as,C=C,Ph}$	1537(2,79)	1462(1)	1490vs	-	-
$\delta_{s,C-H,Ph}$	1374(0.3,1)	-	1347s	-	-
$\nu_{as,C-N}$	1268(2,40)	-	1262s	-	1322s
$\nu_{C(Ph)-N}/\nu_{s,C-N}$	1260(39,117)	1240(6)	1237vs	914(2)	915s
$\delta_{as,C-H,Ph}$	1214(6,3)	1183(2)	1182m	-	-
$\delta_{s,CCC,Ph}$	1066(6,4)	1035(1)	1025w	-	-
$\delta_{as,CCC,Ph}$	1015(17,1)	1001(7)	1003w	-	-
$\gamma_{as,C-H,Ph}$	918(2,4)	898(1)	902w	-	-
$\gamma_{s,C-H,Ph}$	768(0.3,53)	752(1)	748s	-	-
$\delta_{s,NCN}$	640(3,5)	633(2)	638m	666(2)	666m
$\delta_{as,NCN}$	532(1,0.2)	526(1)	-	-	525s

[a] Das Kürzel Ph soll verdeutlichen, dass die indizierte Schwingung vom Phenylrest herrührt bzw. dass das besagte Atom Teil des Phenylrestes ist. Bei den Deformationsschwingungen bedeutet s (symmetrisch) alle jeweils beobachteten Atome besitzen die gleiche Schwingungsrichtung und as (antisymmetrisch) ein Teil der jeweils beobachteten Atome besitzt eine entgegengesetzte Schwingungsrichtung. [b] In Klammern (Raman-Aktivitäten in $Å^4$/AMU, IR-Intensitäten in km/mol); [c] Pulver, Raman-Intensität auf relativen Wert 10 skaliert; [d] Pulver (ATR-Einheit); [e] KBr-Pressling.

Wie die Alkalidicyanamide (Abschnitt 3.2.5.1) ist Phenyldicyanamid in pH-neutraler Umgebung relativ hydrolyseunempfindlich. Eine Probe von Phenyldicyanamid zeigte nach siebentägiger offener Aufbewahrung an der Luft keinerlei Änderung ihrer analytischen Daten.

Die Untersuchung der thermischen Stabilität des reinen Phenyldicyanamids mittels einer DTA/TGA-Messung (Heizrate β = 10 °C/min) zeigt, dass es einen Schmelzpunkt bei 92 °C aufweist (vgl. Smp.: 81 °C)[46] und bei 187 °C unter Normaldruck fast vollständig verdampft (endothermer Effekt, Gewichtsverlust rund 98 %). Wie Phenylformylcyanamid (siehe Abschnitt 3.2.4.1) weist Phenyldicyanamid damit eine beachtliche thermische Stabilität auf, verantwort-

lich dafür ist ein π-Bindungssystem, das über das gesamte Molekül delokalisiert ist (vgl. Abschnitt 3.2.6.2).

3.2.6.2 Struktur und Bindungsverhältnisse des Phenyldicyanamids

Das Phenyldicyanamid wurde auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau vollständig geometrieoptimiert. Seine berechnete Struktur ist annähernd planar und weist C_1-Symmetrie auf (vgl. Tabelle 29 und Abbildung 41; Atome: C grau, N blau, H weiß).

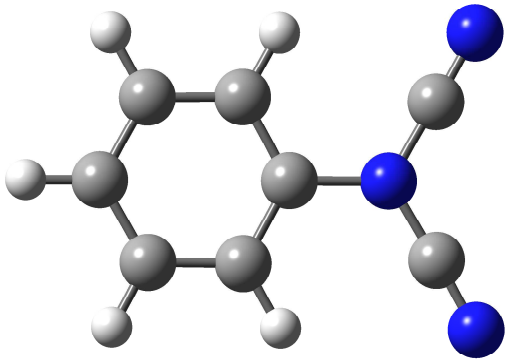


Abb. 41 Berechnete Struktur des Phenyldicyanamids.

Tab. 29 Ausgewählte ber. Strukturdaten des Phenyldicyanamids.

Parameter[a]	Wert
d(N-CN)/Å	1.351
d(N-C_{Ph})/Å	1.453
d(CNC-N)/Å	1.164
<(NC-N-CN)/°	117.8
<(N-C-N)/°	178.6
<(NC-N-C_{Ph})/°	121.1
<(NC-N(-C_{Ph})-CN)/°	180.0
<(N-C-N-C_{Ph})/°	–2.7 bzw. –3.9
<(NC-N-C_{Ph}-$C_{Ph}H_{Ph}$)/°	180.0 bzw. 0.0

[a] Mit Ph indizierte Atome sind Teil des Phenylrestes.

Im Phenyldicyanamid sind die CN-Einfachbindungen mit 1.351 Å bzw. 1.453 Å (Tabelle 29) gegenüber der entsprechenden Kovalenzradiensumme[61] von 1.470 Å etwas zu kurz. Die beiden CN-Dreifachbindungen des Phenyldicyanamids sind dagegen mit 1.164 Å im Vergleich zur Kovalenzradiensumme[61] von 1.150 Å ein wenig zu lang. Die Winkel am zentralen Stickstoffatom weichen nur leicht von 120 ° ab, woraus man schließen kann, dass hier ein formales sp^2-Zentrum vorliegt. Beide N-C-N-Winkel weichen mit 178.6 ° etwas von den zu erwartenden 180.0 ° ab. Diese strukturellen Befunde stehen gut im Einklang mit der elektronischen

Struktur des Phenyldicyanamids, die mit mehreren Resonanzformeln erklärt werden kann (Abbildung 42). Während die Resonanzformeln **A** und **C** formal Carbodiimide sind, stellt die Struktur **B** ein Dicyanamid dar. Außerdem sind beim Phenyldicyanamid durch Einbeziehung des Phenylrings in das Resonanzsystem die drei chinoiden Resonanzformeln **D**, **E** und **F** möglich. Eine NBO-Analyse auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau zeigt allerdings, dass die Dicyanamidstruktur **B** in der Gasphase die Resonanzformel mit der größten Gewichtung ist.

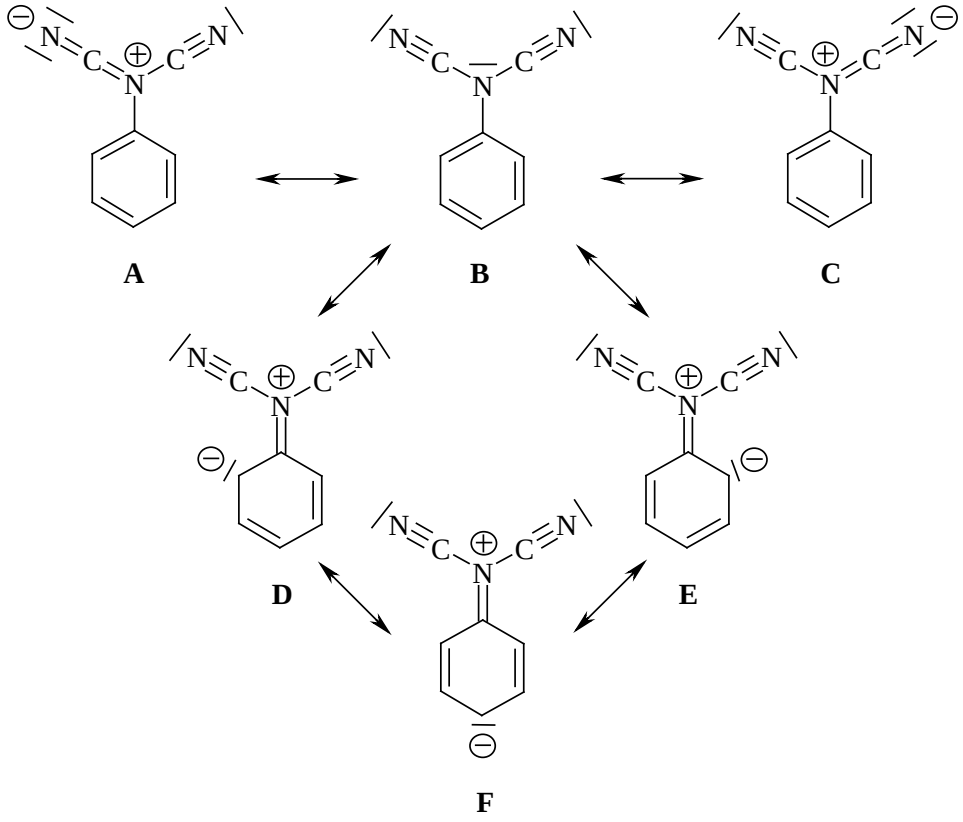


Abb. 42 Resonanzformeln des Phenyldicyanamids.

Zwischen dem freien Elektronenpaar (LP) am zentralen Stickstoffatom und dem passenden antibindenden π^*-Orbital des Phenylrings bzw. dem jeweils passenden antibindenden π^*-Orbital einer der beiden CN-Dreifachbindungen gibt es jedoch starke Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen[62] von 23.5 kcal/mol bzw. 40.5 kcal/mol (Abbildung 43).

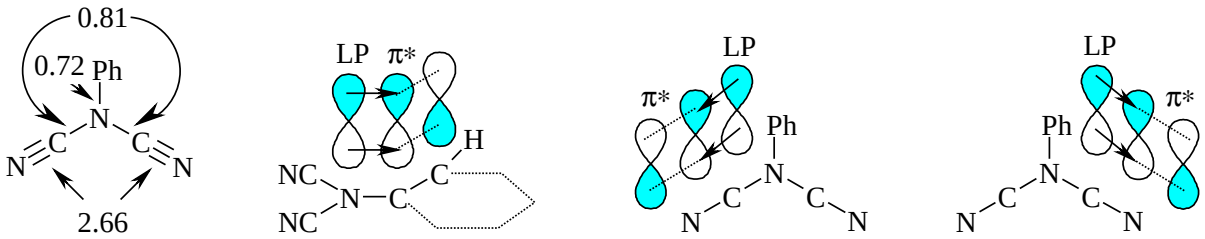


Abb. 43 Bindungsordnungen und Donor-Akzeptor-WW bei Phenyldicyanamid.

Die in der NBO-Analyse errechnete NPA-Ladungsverteilung zeigt, dass innerhalb des Phenyldicyanamidmoleküls die positiven Ladungsanteile über alle Wasserstoff- und die drei Kohlenstoffatome, die direkt mit dem zentralen Stickstoffatom in Verbindung stehen, verteilt vorliegen. Die negativen Ladungsanteile verteilen sich auf die Stickstoffatome und die übrigen Kohlenstoffatome des Phenylrings, wobei die Stickstoffatome die größeren negativen Ladungsanteile tragen (Abb. 44). Die Summe der Ladungsanteile ist null, wie für das ungeladene Phenyldicyanamidmolekül zu erwarten war.

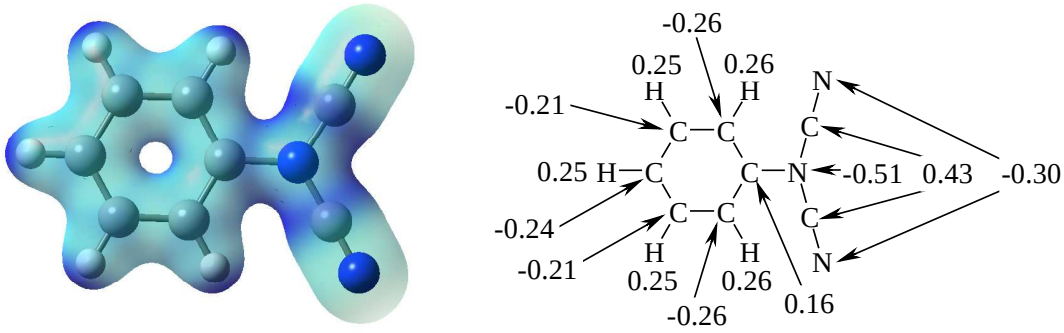


Abb. 44 Ladungsdichte- und NPA-Ladungsverteilung des Phenyldicyanamids.

Das auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau generierte HOMO-Bild des Phenyldicyanamids ist in Abbildung 45 zu sehen. Wie bei dem Dicyanamidanion (Abschnitt 3.2.5.2) ist der MO-Koeffizient an allen drei Stickstoffatomen in etwa gleich groß. Das HOMO ist leicht bindend für die CN-Dreifachbindungen, da eine schwache Überlappung zwischen den Nitrilkohlenstoffatomen und den terminalen Stickstoffatomen vorliegt. Die Symmetrierasse des Orbitals in der Punktgruppe C_1 ist A.

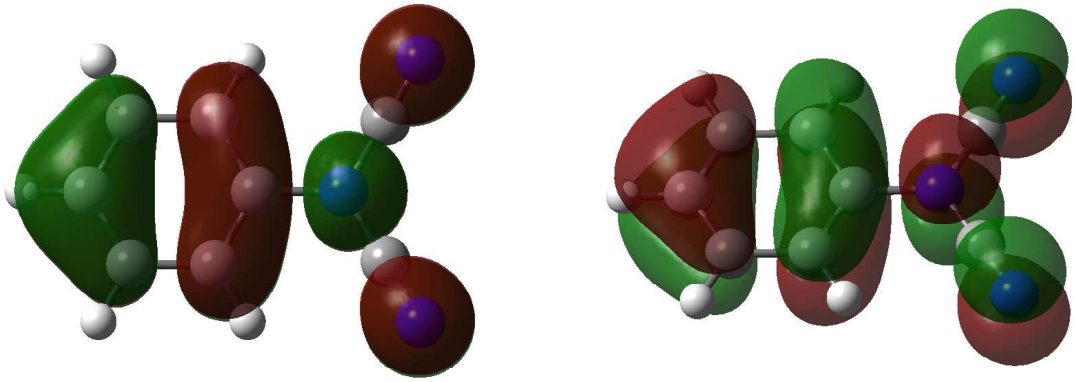


Abb. 45 HOMO des Phenyldicyanamids aus verschiedenen Perspektiven.

3.2.6.3 Kristallstruktur von Phenyldicyanamid

Von einer Publikation[81] abgesehen, in der die Kristallstrukturen von zwei kovalenten zinnorganischen Dicyanamidverbindungen, allerdings vom Cyanocarbodiimidtyp, beschrieben wurden, findet man bisher keine weitere Veröffentlichung zu Strukturuntersuchungen an kovalenten Dicyanamidverbindungen, insbesondere nicht vom Dicyanamidtyp. In dieser Arbeit wird nun mit Phenyldicyanamid erstmals eine monomere kovalente Verbindung vom Dicyanamidtyp strukturell untersucht. Für die Strukturbestimmung geeignete Einkristalle von Phenyldicyanamid wurden durch Umkristallisation aus Chloroform erhalten. Das Phenyldicyanamid kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen pro Einheitszelle.

Tab. 30 Kristalldaten Phenyldicyanamid.

Formel	$C_8H_5N_3$	μ, mm^{-1}	0.087
M	143.15	$\lambda_{MoK\alpha}$, Å	0.71073
Kristallsystem	monoklin	T, K	200
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	gemessene Reflexe	2481
a, Å	7.4864(7)	unabhängige Reflexe	1379
b, Å	6.0980(4)	R_{int}	0.092
c, Å	15.5461(16)	beobachtete Reflexe	680
α, °	90.00	F(000)	296
β, °	94.556(4)	R_1	0.0545
γ, °	90.00	wR_2	0.1153
V, Å^3	707.47(11)	GooF	0.90
Z	4	Anzahl Parameter	120
$\rho_{ber.}$, g/cm^3	1.344		

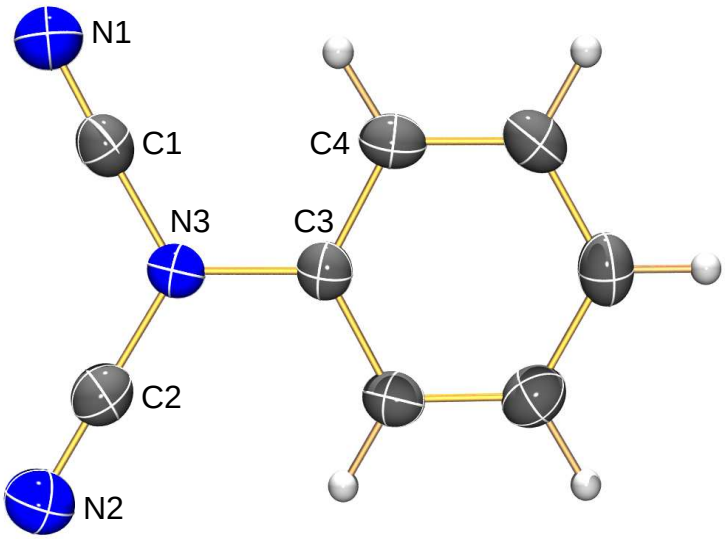


Abb. 46 ORTEP-Darstellung von Phenyldicyanamid, die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % bei 200 K.

Tab. 31 Ausgewählte gemessene Bindungslängen und -winkel von Phenyldicyanamid.

N1-C1	1.136(3) Å	N3-C1	1.360(3) Å	N3-C3	1.452(3) Å
N2-C2	1.145(3) Å	N3-C2	1.352(3) Å	C3-C4	1.376(3) Å
N1-C1-N3	178.2(3) °	N3-C3-C4	119.07(18) °	C1-N3-C3	121.10(18) °
N2-C2-N3	179.4(2) °	C1-N3-C2	116.98(19) °	C2-N3-C3	121.40(18) °

Im Gegensatz zur auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau berechneten, annähernd planaren Struktur des Phenyldicyanamids (Abschnitt 3.2.6.2) ist die experimentell bestimmte Struktur nicht planar. Allerdings bestätigt die experimentell ermittelte Struktur das Ergebnis der DFT-Rechnung, dass das Phenyldicyanamidmolekül nicht in C_{2v}-Symmetrie vorliegt.

Die experimentell bestimmte Struktur des Phenyldicyanamids ist nicht planar, weil zum einen der Dicyanamidsubstituent selbst nicht planar ist, der gemessene N1-N3(-C3)-N2-Diederwinkel (171.5 °) weicht mit rund 9 ° vom Erwartungswert (180.0 °) ab, ähnlich wie beim Dicyanamidanion in Lithiumdicyanamid-TMEDA (Abschnitt 3.2.5.3), bei dem der C1-N2-C2-N3-Diederwinkel –171.0 ° beträgt. Zum anderen schließt die Phenylringebene mit einem Cyanamidrest einen Winkel von 18.6 ° (N2-N3-C3-C4-Diederwinkel: –161.4 °) und mit dem anderen Cyanamidrest den N1-N3-C3-C4-Diederwinkel von 10.1 ° ein.

Wie bereits beim Phenylformylcyanamid (Abschnitt 3.2.4.2) angesprochen, wurde das Phänomen, dass bei Phenyldiacylamiden die Phenylringebene etwas gegenüber der Diacylamideinheit verdreht ist, vor längerer Zeit bei der Bestimmung der Kristallstruktur von Phenyldiformylamid beobachtet.[74] Allerdings zeigt die hier bestimmte Phenyldicyanamidstruktur erstmals, dass bei Phenyldiacylamiden die Diacylamideinheit selbst nicht planar sein muß, die beiden Acylrest-Ebenen durchaus einen Winkel von rund 9 ° (siehe oben) einschließen können. Es kann angenommen werden, dass die Ursache für die beiden hier genannten Phänome, die Balance zwischen Resonanzstabilisierung und sterischer Abstoßung ist, ähnlich wie bei dem Phenylformylcyanamid (Abschnitt 3.2.4.2) oder dem Trinitromethanidanion, bei dem eine Nitrogruppe leicht aus der Ebene gedreht ist.[75]

Die gemessenen Bindungslängen für die N1-C1- und die N2-C2-Bindung liegen mit 1.136 Å und 1.145 Å (Tabelle 31) leicht unter dem Erwartungswert für eine CN-Dreifachbindung (Kovalenzradiensumme[61] für eine CN-Dreifachbindung: 1.150 Å) und etwas unter dem berechneten Wert von 1.164 Å (B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau, vgl. Abschnitt 3.2.6.2). Die gemessenen Abstände der N3-C1- und der N3-C2-Bindung entsprechen mit 1.360 Å und 1.352 Å dem auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau berechneten Wert von 1.351 Å und liegen zwischen den Werten, die man für eine CN-Doppel- und eine CN-Einfachbindung erwartet (vgl. Kovalenzradiensumme[61] für eine CN-Doppel- bzw. CN-Einfachbindung: 1.270 Å bzw. 1.470 Å). Die Länge

der N3-C3-Bindung entspricht mit 1.452 Å dem auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau berechneten Wert von 1.453 Å und weicht etwas vom Erwartungswert ab (Kovalenzradiensumme[61] einer CN-Einfachbindung: 1.470 Å). Die Winkel um das Atom N3 weichen leicht von 120.0 ° ab, woraus man schließen kann, dass das Atom N3 formal ein sp^2-Zentrum darstellt. Mit einem gemessenen Wert von 178.2 ° bzw. 179.4 ° weicht der N1-C1-N3- bzw. der N2-C2-N3-Bindungswinkel nur leicht vom Erwartungswert (180.0 °) und von dem auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau berechneten Wert (178.6 °) ab.

Ein Vergleich des kovalent aufgebauten Phenyldicyanamids mit dem eher ionisch gebauten Lithiumdicyanamid-TMEDA-Addukt (Abschnitt 3.2.5.3) zeigt für die Dicyanamideinheiten in beiden Verbindungen neben ihrer Nichtplanarität weitere strukturelle Ähnlichkeiten, so entsprechen die CN-Abstände innerhalb der Cyangruppen des Moleküls wie des Adduktes dem einer CN-Dreifachbindung. Die Längen der Bindungen, die zwischen den Cyangruppen und dem Amidstickstoffatom bestehen, liegen im Addukt wie im Molekül zwischen den Werten die man für CN-Einfach- und CN-Doppelbindungen erwartet. Der Winkel zwischen den beiden Cyanfunktionen weicht im Molekül wie im Addukt nur leicht von 120 ° ab, dies spricht dafür, dass das Amidstickstoffatom in beiden Verbindungen formal ein sp^2-Zentrum darstellt. Innerhalb der beiden Cyanamidreste weichen die Winkel beim Addukt wie beim Molekül leicht vom idealen Winkel (180 °) ab, wobei sie im Addukt stärker abweichen als im Molekül. Der Grund hierfür ist beim Addukt in der Koordination der terminalen Stickstoffatome mit den Lithiumkationen zu suchen (Abschnitt 3.2.5.3), die dafür sorgt, dass der Carbodiimidcharakter der Cyanamidreste stärker zur Geltung kommt und damit die N-C-N-Winkel im Addukt stärker von 180 ° abweichen als im unkoordinierten Molekül.

3.2.7 Alkalinitrocyanamide und Bariumnitrocyanamid

3.2.7.1 Synthese von Alkalinitrocyanamiden und Bariumnitrocyanamid

Da die Veröffentlichung zur Darstellung von Natrium- bzw. Kaliumnitrocyanamid nach A. M. Astachov *et al.*[53a] nur schwierig zu erhalten ist, wurde die Reproduzierbarkeit anhand der erhältlichen Kurzzusammenfassung[53b] am Beispiel des Natriumnitrocyanamids untersucht. Bei der Untersuchung stellte sich heraus, dass nach dieser Darstellungsmethode nicht nur das Natriumnitrocyanamid sondern auch das Lithium-, das noch unbekannte Cäsium- und das Bariumnitrocyanamid synthetisierbar sind, wenn man anstatt Natriumhydroxid Lithium-, Cäsium- oder Bariumhydroxid mit *S*-Methyl-*N*-nitroisothioharnstoff [52] in isopropanolisch-wässrigem Medium umsetzt (Abbildung 47). Die Synthese von Bariumnitrocyanamid dauert allerdings etwas länger als die Darstellung der Alkalinitrocyanamide (vgl. Abschnitt 7.5.4).

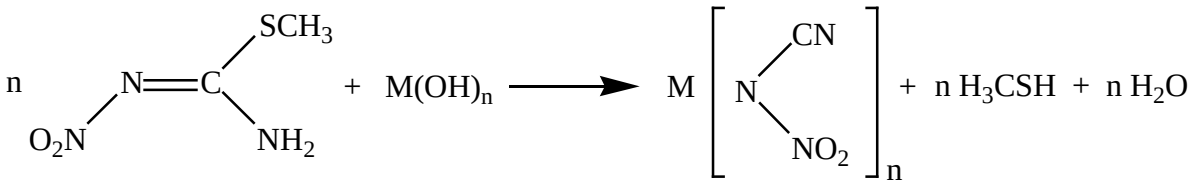


Abb. 47 Darstellung von Nitrocyanamiden (M = Li, Na, Cs (n = 1) und Ba (n = 2)).

3.2.7.2 Eigenschaften von Alkalinitrocyanamiden und Bariumnitrocyanamid

Analytisch lässt sich das Nitrocyanamidanion sowohl durch NMR-Spektroskopie (^{13}C, ^{14}N) und Massenspektrometrie (FAB$^-$) als auch mittels der Schwingungsspektroskopie (IR und Raman) leicht nachweisen. Im ^{13}C-NMR-Spektrum von Alkali- bzw. Bariumnitrocyanamidlösungen in DMSO findet man ein Singulett bei 116.7 ppm (vgl. 111.2 ppm PhN(H)C<u>N</u>, *N*-Phenylcyanamid).[71] Das ^{14}N-NMR-Spektrum zeigt drei Resonanzen, davon je eine im typischen Bereich von Nitramiden (–2 ppm, vgl. –9 ppm [*N*-Methylurotropinium]$^+$[N(<u>N</u>O$_2$)$_2$]$^-$),[82] Nitraminen (–165 ppm, vgl. –143 ppm 2-Pyridyl-<u>N</u>(H)NO$_2$)[83] und Cyanamiden (–178 ppm, vgl. –184 ppm H$_2$NC<u>N</u>).[67] Interessanterweise kann man das Nitrocyanamidanion in FAB$^-$-Massenspektrometrieexperimenten detektieren, welche mit allen in dieser Arbeit dargestellten Nitrocyanamidsalzen durchgeführt wurden. Wie man in Tabelle 32 auf der nächsten Seite sehen kann, lassen sich alle Normalschwingungen, die die Rechnung auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau für das Nitrocyanamidanion in der Gasphase als sichtbar vorhersagt, durch die Kombination von Raman- und Infrarotspektroskopie bei den vier festen NCA-Salzen, Lithium-, Natrium-, Cäsium- und Bariumnitrocyanamid, relativ gut bestimmen; wobei sich selbst die

gemessenen Raman- bzw. IR-Intensitäten in den auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau berechneten Raman-Aktivitäten bzw. IR-Intensitäten verhältnismäßig gut widerspiegeln.

Tab. 32 Berechnete und experimentelle Schwingungsdaten des Nitrocyanamidanions (cm^{-1}).

Zuordnung	B3LYP/	LithiumNCA		NatriumNCA		CäsiumNCA		BariumNCA	
	6-31G(d,p)[a]	Raman[b]	IR[c]	Raman[b]	IR[c]	Raman[b]	IR[c]	Raman[b]	IR[c]
$\nu_{C\equiv N}$	2266(132,241)	2229(10)	2211s	2192(10)	2196s	2184(10)	2178vs	2219(9)	2212s
$\nu_{N=O}$	1549(2,386)	1540(2)	1438s	1466(1)	1450s	1441(1)	1430s	1529(0.5)	1418s
ν_{N-N}	1357(4,626)	1290(1)	1276vs	1319(2)	1287vs	1257(1)	1260s	1299(1)	1276vs
ν_{C-N}	1199(13,22)	1173(5)	1173m	1181(3)	1178/1168m	1166(3)	1160s	1177(8)	1172m
δ_{CNN}	965(14,17)	982(5)	972w	967(6)	984/967w	958(2)	960m	982(10)	979m
γ_{ONO}	781(0,20)	-	774w	-	776w	-	772m	-	764m
δ_{ONO}	770(8,1)	778(3)	760w	774(5)	764m	766(5)	764m	766(6)	-
δ_{NNO}	590(6,0)	622(1)	-	610(2)	-	599(1)	-	623(3)	-
γ_{NCN}	560(2,13)	537(1)	536m	547(1)	545m	-	548m	532(1)	528m
δ_{NCN}	515(2,2)	506(1)	520m	515(2)	511m	509(1)	512m	498(2)	509m
$\delta_{NC-N-NO2,bending}$	200(4,3)	227(4)	-	230(2)	-	226(3)	-	221(5)	-
$\gamma_{NC-N-NO2,twist}$	144(0,3)	151(5)	-	135(3)	-	-	-	143(2)	-

[a] In Klammern (Raman-Aktivitäten in $Å^4$/AMU, IR-Intensitäten in km/mol); [b] Pulver, Raman-Intensität auf relativen Wert 10 skaliert; [c] Pulver (ATR-Einheit).

Kristalle von kristallwasserfreiem Lithiumnitrocyanamid sowie von Lithiumnitrocyanamid-Dihydrat[54] sind äußerst hygroskopisch; sie zerfließen innerhalb weniger Sekunden. Im Gegensatz dazu lassen sich Natrium-, Cäsium- und Bariumnitrocyanamidkristalle einige Minuten ohne Inertgas handhaben.

Die reinen, kristallwasserfreien bzw. trockenen Alkalinitrocyanamide und das reine, trockene Bariumnitrocyanamid sind bei Raumtemperatur stabil. Sie sind allerdings wärme- und schlagempfindlich, wovon in der Literatur auch schon mehrfach berichtet wurde.[50,54,55]

Die Ergebnisse der DTA/TGA-Experimente zur thermischen Stabilität des Bariumnitrocyanamids $Ba[N(NO_2)CN]_2$ und ausgewählter Alkalinitrocyanamide ($M[N(NO_2)CN]$, M = Li, Na, Cs) sind in Tabelle 33 auf der nächsten Seite aufgeführt. Für jedes Salz wurde je eine Messung mit einer Heizrate β von jeweils 10 °C/min durchgeführt. Kristallwasserfreies Lithiumnitrocyanamid zersetzt sich ohne zu schmelzen ab 215 °C in exothermer Reaktion verbunden mit einem Gewichtsverlust von rund 54 %. Natriumnitrocyanamid schmilzt bei 203 °C (vgl. 202 °C)[54] und zersetzt sich ab 254 °C in exothermer Reaktion unter einem Gewichtsverlust von rund 38 %. Cäsiumnitrocyanamid besitzt einen Schmelzpunkt von 93 °C und zersetzt sich ab 312 °C auch in exothermer Reaktion unter einem Gewichtsverlust von nur rund 19 %. Bariumnitrocyanamid zersetzt sich ohne zu schmelzen ab 293 °C ebenfalls in exothermer Reaktion verbunden mit einem Gewichtsverlust von rund 50 %.

Tab. 33 Thermische Eigenschaften von Alkalinitrocyanamiden und Bariumnitrocyanamid.

$M[N(NO_2)CN]_n$	Smp. (°C)	T_{dec} (°C)[a]	Gewichtsverlust (%)
$Li[N(NO_2)CN]$	-[b]	215	54
$Na[N(NO_2)CN]$	203	254	38
$Cs[N(NO_2)CN]$	93	312	19
$Ba[N(NO_2)CN]_2$	-[b]	293	50

[a] T_{dec} = Zersetzungstemperatur (onset); [b] es wurde kein Schmelzpunkt gefunden.

3.2.7.3 Struktur und Bindungsverhältnisse des Nitrocyanamidanions

Das planare C_S-symmetrische Nitrocyanamidanion wurde auf dem B3LYP/6-31G(d,p)-Theorieniveau vollständig geometrieoptimiert (Abbildung 48). Die Bindungslänge der CN-Dreifachbindung ist mit 1.176 Å etwas größer als die Kovalenzradiensumme[61] von 1.150 Å für eine CN-Dreifachbindung. Die CN-Einfachbindung hingegen ist mit 1.331 Å kleiner als die Summe der Kovalenzradien[61] von 1.470 Å für eine CN-Einfachbindung. Für die NN-Einfachbindung erhält man einen Wert von 1.357 Å, der etwas kleiner ist als die Summe der Kovalenzradien[61] von 1.400 Å für eine NN-Einfachbindung. Die beiden NO-Bindungen sind mit 1.253 Å bzw. 1.247 Å auch etwas länger, als die Summe der Kovalenzradien[61] für eine NO-Doppelbindung von 1.160 Å erwarten lässt. In Abbildung 48 sieht man eine leichte Krümmung in dem NCN-Abschnitt des Nitrocyanamidanions, dementsprechend weicht der N-C-N-Winkel mit 170.7 ° deutlich von den zu erwartenden 180.0 ° ab. Der C-N-N-Winkel liegt mit 113.8 ° den Erwartungen entsprechend zwischen einem Tetraederwinkel (109.0 °) und einem Winkel von 120.0 °. Die beiden N-N-O-Winkel weichen mit 121.6 ° und 116.0 ° geringfügig von den erwarteten 120.0 ° ab, während der O-N-O-Winkel mit 122.4 ° etwas größer ist. Die erwartete Planarität des Nitrocyanamidanions wird sowohl durch die beiden O-N-N-C-Diederwinkel mit 180.0 ° bzw. 0.0 ° als auch durch die beiden O-N-N-O-Diederwinkel mit jeweils 180.0 ° bestätigt.

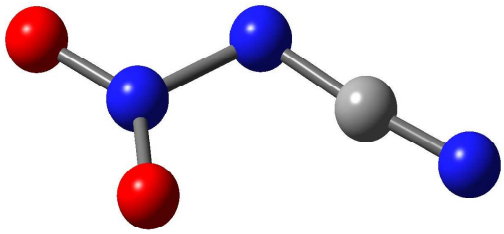


Abb. 48 Berechnete Struktur des Nitrocyanamidanions (Atome: C grau, N blau, O rot).

Die elektronische Struktur des Nitrocyanamidanions kann mit mehreren Resonanzformeln erklärt werden (siehe Abbildung 49 auf der nächsten Seite). Während die Resonanzformeln **A**

und **B** formal Nitrocarbodiimide darstellen, können die Strukturen **C** und **D** als Nitrocyanamide und die Resonanzformel **E** als *N*-Cyandiazen-*N'*,*N'*-dihydroxylat aufgefasst werden. Eine NBO-Analyse des Anions auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau zeigt, dass die Nitrocyanamidstrukturen **C** und **D** in der Gasphase tatsächlich die Resonanzformeln mit der größten Gewichtung sind.

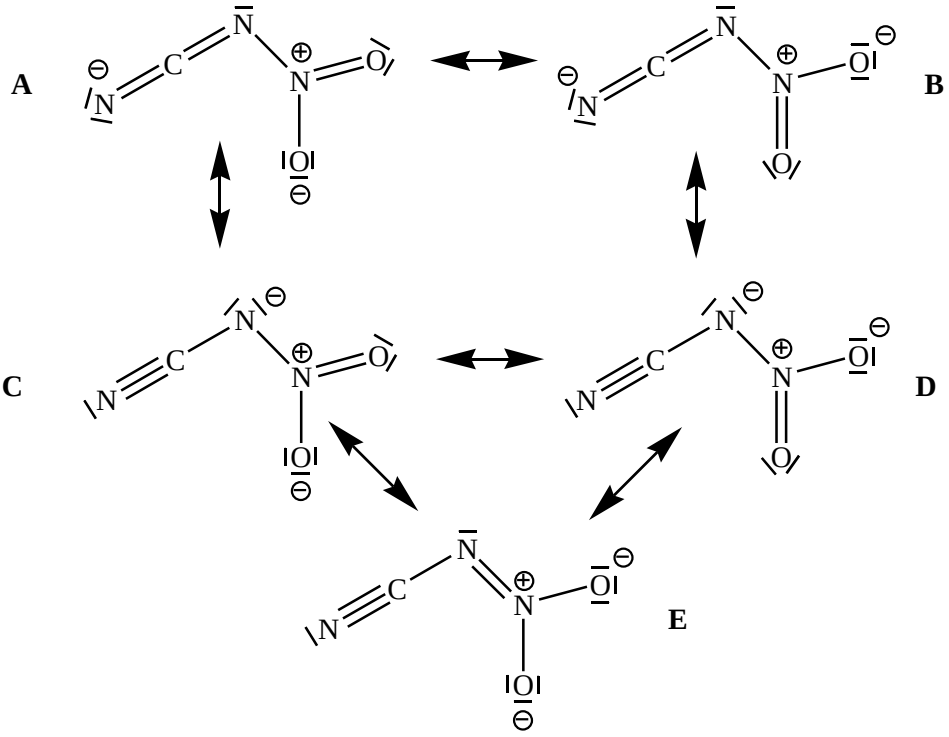


Abb. 49 Resonanzformeln des Nitrocyanamidanions.

Die Gewichtung der Resonanzformeln des Nitrocyanamidanions findet ihre Bestätigung in relativ schwachen Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen[62] von 11.6 kcal/mol bzw. 10.0 kcal/mol zwischen dem passenden freien Elektronenpaar (LP) am zentralen Stickstoffatom und dem jeweils passenden antibindenden π^*-Orbital der CN-Dreifach- bzw. der jeweiligen NO-Doppelbindung (Nitrogruppe), wie in Abbildung 50 schematisch dargestellt ist.

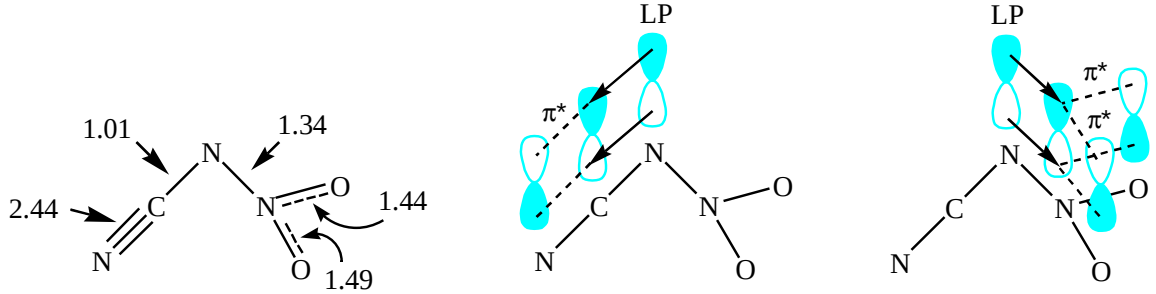


Abb. 50 Bindungsordnungen und Donor-Akzeptor-WW bei dem Nitrocyanamidanion.

Die in der NBO-Analyse errechnete NPA-Ladungsverteilung zeigt, im Vergleich zum terminalen Stickstoffatom, eine nur unwesentlich schwächere negative Ladung an den Sauerstoffatomen der Nitrogruppe bzw. am zentralen Stickstoffatom (Abbildung 51).

Abb. 51 Ladungsdichte- und NPA-Ladungsverteilung des Nitrocyanamidanions.

Das auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau generierte HOMO-Bild (Abbildung 52) zeigt, dass die MO-Koeffizienten an den Sauerstoffatomen etwas kleiner sind als die MO-Koeffizienten der beiden Cyanamidstickstoffatome, wobei die MO-Koeffizienten an diesen Stickstoffatomen in etwa gleich groß sind. Das HOMO hat bindenden Charakter, da eine Überlappung zwischen dem terminalen Stickstoffatom und dem Nitrilkohlenstoffatom, dem zentralen Stickstoffatom und dem Nitrostickstoffatom und zwischen den Sauerstoffatomen vorliegt. Die Symmetrierasse des Orbitals in der Punktgruppe C_S ist A´´.

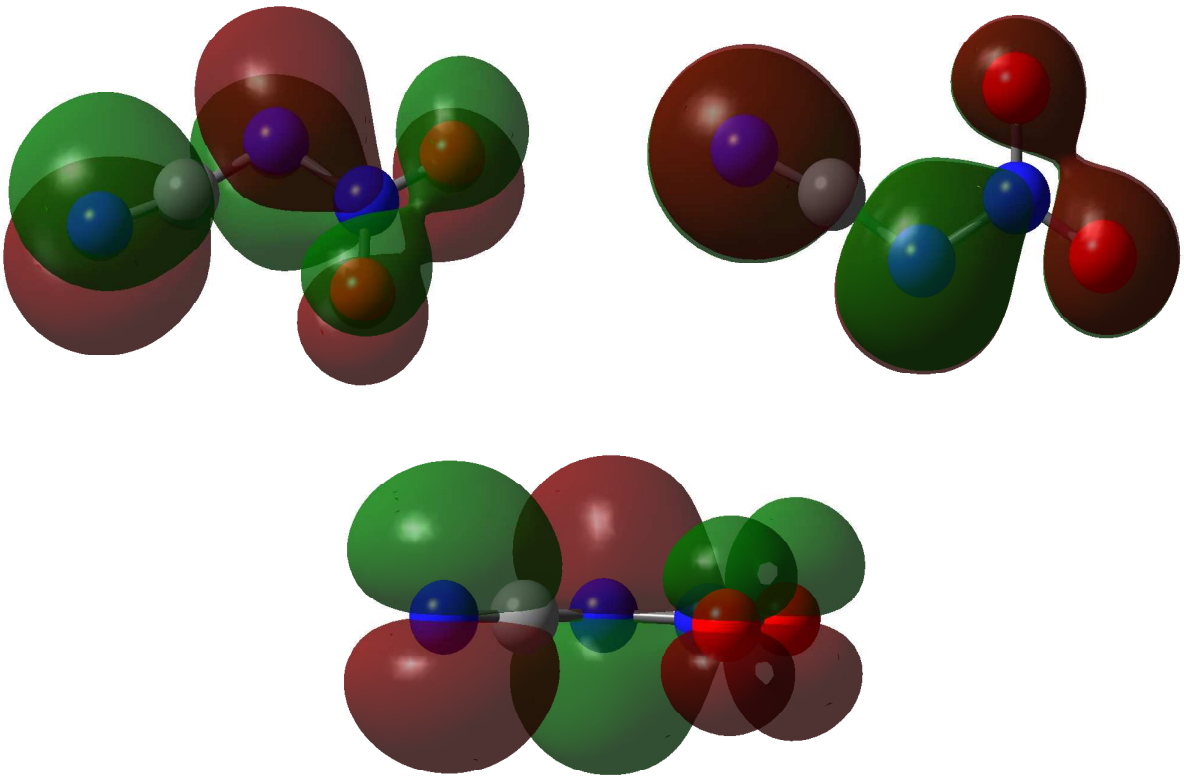


Abb. 52 HOMO des Nitrocyanamidanions aus verschiedenen Perspektiven.

3.2.7.4 Kristallstruktur von Natriumnitrocyanamid

Von Natriumnitrocyanamid liegen zwar bereits pulverdiffraktometrische Daten vor,[53a] die Einkristallstruktur wurde allerdings noch nicht publiziert. Durch Umkristallisation von Natriumnitrocyanamid aus Ethanol erhielt man Einkristalle, die für eine Strukturbestimmung geeignet waren. Natriumnitrocyanamid kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (Tabelle 34).

Tab. 34 Kristalldaten Natriumnitrocyanamid.

Formel	CN_3NaO_2	μ, mm^{-1}	0.273
M	109.02	$\lambda_{MoK\alpha}$, Å	0.71073
Kristallsystem	monoklin	T, K	200
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)	gemessene Reflexe	3164
a, Å	3.5888(4)	unabhängige Reflexe	828
b, Å	15.414(2)	R_{int}	0.032
c, Å	6.7803(7)	beobachtete Reflexe	683
α, °	90.00	$F(000)$	216
β, °	101.035(13)	R_1	0.0250
γ, °	90.00	wR_2	0.0685
V, $Å^3$	368.14(8)	GooF	1.03
Z	4	Anzahl Parameter	64
$\rho_{ber.}$, g/cm^3	1.967		

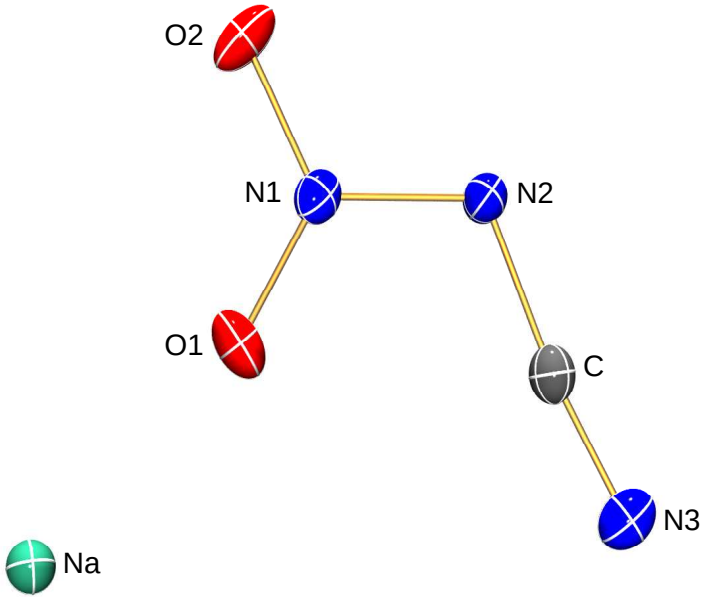


Abb. 53 ORTEP-Darstellung von Natriumnitrocyanamid, die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % bei 200 K.

Tab. 35 Ausgewählte gemessene Bindungslängen und -winkel von Natriumnitrocyanamid.

N1-O1	1.234(1) Å	N1-N2	1.338(1) Å	C-N3	1.148(2) Å
N1-O2	1.250(1) Å	N2-C	1.340(2) Å	Na-O1	2.369(1) Å
N1-N2-C	111.2(1) °	Na-O1-N1	143.5(1) °	O1-N1-N2	122.1(1) °
N2-C-N3	172.4(1) °	O1-N1-O2	122.1(1) °	O2-N1-N2	115.8(1) °

Die experimentell bestimmte Bindungslänge für die C-N3-Bindung entspricht mit 1.148 Å (Tabelle 35) dem Wert, den man für eine CN-Dreifachbindung erwartet (Kovalenzradiensumme[61] einer CN-Dreifachbindung: 1.150 Å), und liegt leicht unter dem auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau berechneten Wert (1.176 Å, vgl. Abschnitt 3.2.7.3). Die experimentell ermittelte Länge der N2-C-Bindung liegt mit 1.340 Å (Tabelle 35) sehr nahe an dem berechneten Wert von 1.331 Å (Abschnitt 3.2.7.3), ist jedoch deutlich kürzer als die Summe der Kovalenzradien[61] für eine CN-Einfachbindung (1.470 Å), wodurch ein partieller Doppelbindungscharakter dieser Bindung ersichtlich wird. Ebenso liegen die beiden gemessenen Werte für die N1-O1- und N1-O2-Bindung mit 1.250 Å und 1.234 Å (berechnet: 1.253 Å bzw. 1.247 Å, siehe Abschnitt 3.2.7.3) zwischen den Werten einer NO-Einfach- (Kovalenzradiensumme[61]: 1.360 Å) und einer NO-Doppelbindung (Kovalenzradiensumme[61]: 1.160 Å). Der gemessene Abstand der N1-N2-Bindung weicht mit 1.338 Å nur geringfügig von der Summe der Kovalenzradien[61] für eine NN-Einfachbindung (1.400 Å) ab und zeigt eine relativ gute Übereinstimmung mit dem berechneten Wert (1.357 Å, Abschnitt 3.2.7.3).

Der für den O1-N1-O2-Winkel auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau berechnete Wert von 122.4 ° konnte ebenfalls mit sehr guter Übereinstimmung experimentell bestätigt werden (122.1 °). Auch der O1-N1-N2-Winkel zeigt mit 122.1 ° eine nur sehr geringe Abweichung vom theoretischen Wert von 121.6 ° (Abschnitt 3.2.7.3). Anhand des N1-N2-C-Winkels von 111.2 °, der gute Übereinstimmung mit der Theorie (113.8 °, Abschnitt 3.2.7.3) zeigt, wird der partielle Doppelbindungscharakter der N2-C-Bindung hervorgehoben, der zu einer leichten Abweichung vom Tetraederwinkel (109 °) führt. Durch den N2-C-N3-Winkel mit einem Wert von 172.4 ° wird die leicht von der Linearität abweichende Struktur der NCN-Gruppe deutlich. Dieser Sachverhalt wird auch von der Theorie (170.7 °, Abschnitt 3.2.7.3) bestätigt.

Der gemessene O1-N1-N2-C-Diederwinkel beträgt 3.3 °, damit ist die experimentell ermittelte Struktur des Nitrocyanamidanions annähernd planar.

Das Nitrocyanamidanion wird im Natriumnitrocyanamidkristall von sechs Natriumkationen koordiniert (siehe Abbildung 54 auf der nächsten Seite). Die interionischen Abstände zwischen den Natriumkationen und dem Nitrocyanamidanion variieren in einer Spannbreite zwischen 2.36 und 2.52 Å.

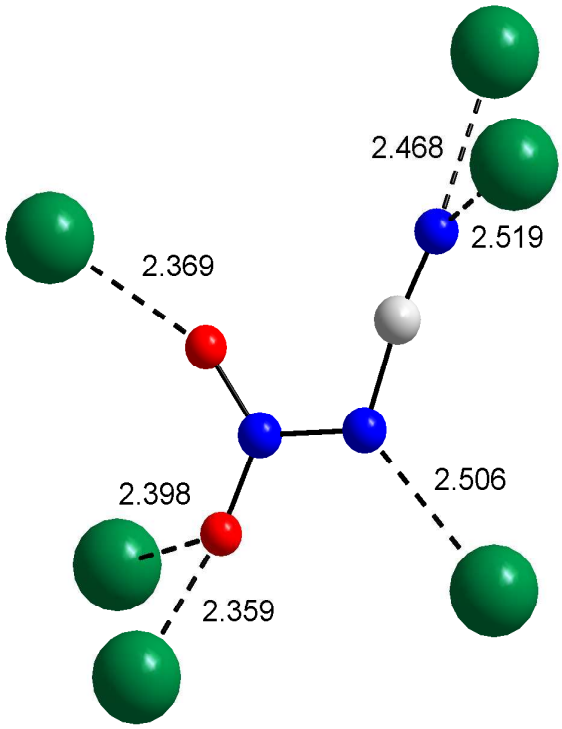


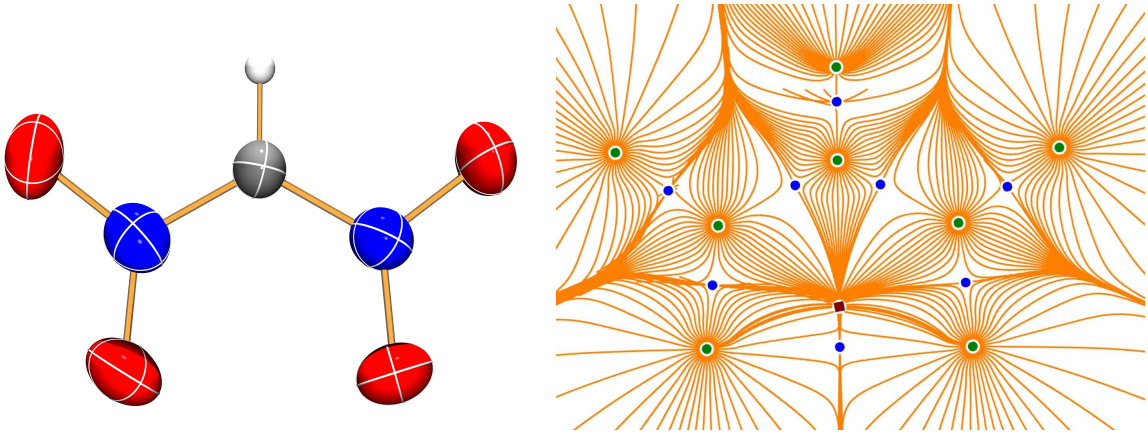
Abb. 54 Koordinationssphäre des Nitrocyanamidanions in Natriumnitrocyanamid (Atome: C grau, N blau, O rot, Na grün). Kurze interionische Abstände (in Å) zwischen den Natriumkationen und dem Nitrocyanamidanion sind durch gestrichelte Linien (- - -) dargestellt.

4 Methanide

4.1 Einführung - Bisheriger Kenntnisstand

Methanidanionen des Typs $[H_2CR_1]^-$, $[HCR_1R_2]^-$ und $[CR_1R_2R_3]^-$ ($R_{1,2,3}$ = NO_2, NO, CN; sowie alle möglichen Permutationen von $R_{1,2,3}$) können als resonanzstabilisierte, nichtlineare Pseudohalogenide angesehen werden.[2] Bekannte Methanidbeispiele sind die Di- und Tricyanmethanide,[84,85] die Di- und Trinitromethanide,[86,87] sowie die gemischt substituierten Spezies: Nitrosodicyanmethanide[88] und Nitrodicyanmethanide.[89]

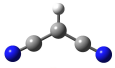
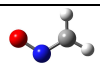
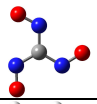
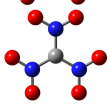
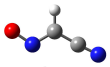
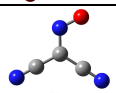
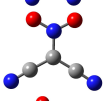
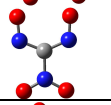
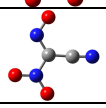
Eine Zusammenstellung all dieser resonanzstabilisierten, methanidbasierenden, nichtlinearen Pseudohalogenide findet sich in der Tabelle 36 (siehe nächste Seite). Für diese Methanide gilt, dass zumeist ihre korrespondierenden Säuren wesentlich labiler als ihre resonanzstabilisierten Anionen sind, die zudem durch die Verwendung großer Kationen zusätzlich stabilisiert werden können. Es kann angenommen werden, dass das jeweilige Vorliegen eines π-Bindungssystems, das über das gesamte Anion delokalisiert ist, für die bemerkenswerte, kinetische Stabilität dieser Pseudohalogenidanionen verantwortlich ist. In den meisten Fällen sind Methanidanionen nahezu planar, mit Ausnahme des Trinitromethanidions, in welchem die Balance zwischen Resonanzstabilisierung und sterischer Abstoßung dazu führt, dass eine NO_2-Gruppe aus der Ebene gedreht ist.[75] Die Planarität dieser Anionen, zusammen mit den relativ kurzen CN- und NO-Bindungslängen, kann als Beweis für das Vorliegen der oben postulierten, über das gesamte Anion delokalisierten π-Bindung angesehen werden. Ein Beispiel dazu ist in Abbildung 55 dargestellt.



A **B**

Abb. 55 Dinitromethanidanion: **A** Struktur im Einkristall von $K[HC(NO_2)_2]$ und **B** Gradient Vektorfeld,$\nabla\rho(\mathbf{r})$.

Tab. 36 Alle möglichen Permutationen von Methaniden des Typs $[CR_1R_2R_3]^-$ mit $R_{1,2,3}$ = H, CN, NO, NO_2.

Säure[a]	Anion	Struktur - Anion[b]	Referenz
H_3CCN	$[CH_2CN]^-$		[90]
$H_2C(CN)_2$	$[CH(CN)_2]^-$		[84]
$HC(CN)_3$	$[C(CN)_3]^-$		[85]
H_3CNO	$[CH_2NO]^-$		[91]
$H_2C(NO)_2$	$[CH(NO)_2]^-$		diese Arbeit u. darin zit. Lit.
$HC(NO)_3$	$[C(NO)_3]^-$		bisher nicht bekannt
H_3CNO_2	$[CH_2NO_2]^-$		[92]
$H_2C(NO_2)_2$	$[CH(NO_2)_2]^-$		[86]
$HC(NO_2)_3$	$[C(NO_2)_3]^-$		[87]
$H_2C(NO)CN$	$[CH(NO)CN]^-$		[93]
$H_2C(NO_2)CN$	$[CH(NO_2)CN]^-$		diese Arbeit u. darin zit. Lit.
$H_2C(NO_2)NO$	$[CH(NO_2)NO]^-$		[94]
$HC(CN)_2NO$	$[C(CN)_2NO]^-$		[88]
$HC(NO)_2CN$	$[C(NO)_2CN]^-$		bisher nicht bekannt
$HC(CN)_2NO_2$	$[C(CN)_2NO_2]^-$		[89]
$HC(NO_2)_2CN$	$[C(NO_2)_2CN]^-$		[95]
$HC(NO_2)_2NO$	$[C(NO_2)_2NO]^-$		[96]
$HC(NO)_2NO_2$	$[C(NO)_2NO_2]^-$		bisher nicht bekannt
$HC(NO_2)(NO)CN$	$[C(NO_2)(NO)CN]^-$		diese Arbeit

[a] Summenformel. Bei den NO- und NO_2-substituierten Methaniden hängt das acide Proton oft am Sauerstoff der NO- bzw. NO_2-Gruppe. Bei „$HC(CN)_3$“ hängt das acide Proton an einem Nitrilstickstoffatom.
[b] Berechnete Struktur auf B3LYP/cc-aug-pvTZ-Niveau.

Die Darstellung der Methanide geht gewöhnlich von den freien Wasserstoffsäuren aus, welche normalerweise *in situ* hergestellt werden. Das Methanidsalz erhält man dann durch Neutralisation. Malondinitril wird zum Beispiel für die Synthese von Dicyanmethaniden (Abb. 56A)[84] und Tricyanmethaniden (Abb. 56B)[85a] verwendet. Die Nitrosierung von Malondinitril führt nach der Neutralisation zu Nitrosodicyanmethaniden $[C(CN)_2NO]^-$ (Abb. 56C).[88] Die Oxidation dieser Nitrosodicyanmethanide zum Beispiel mit Ammoniumcer(IV)-nitrat ergibt Nitrodicyanmethanide $[C(CN)_2NO_2]^-$ (Abb. 56D).[89c]

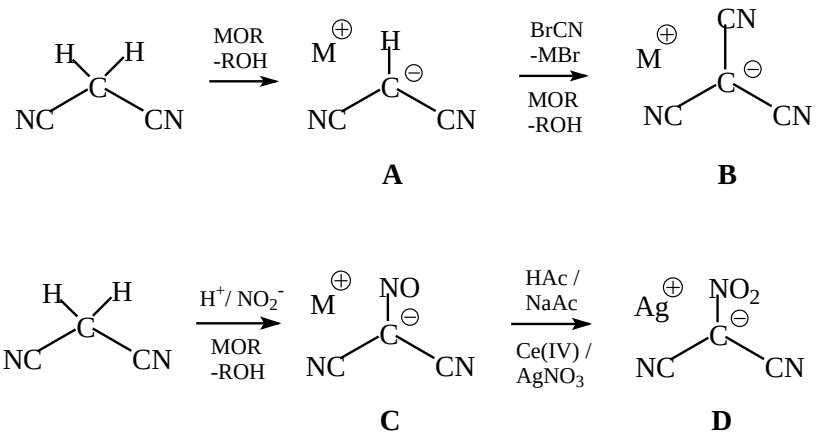


Abb. 56 Synthese von Dicyan-, Tricyan-, Nitrosodicyan- und Nitrodicyanmethaniden.

Dinitromethanide können durch Nitrierung von Barbitursäure mit anschließender alkalischer Aufarbeitung dargestellt werden.[86d] Den Zugang zu Trinitromethaniden erhält man beispielsweise durch Nitrierung von Essigsäureanhydrid mit anschließender Neutralisation in Anwesenheit von Natriumsulfit (Abb. 57).[87e]

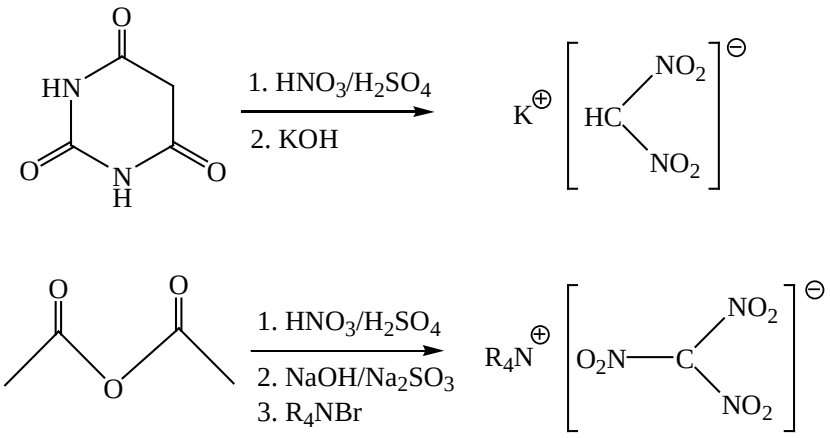


Abb. 57 Synthese von Dinitro- und Trinitromethaniden.

4.2 Ergebnisse und Diskussion - Methanide

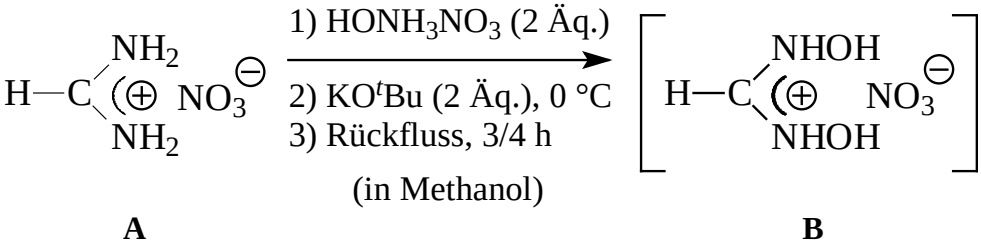
4.2.1 Alkali- und Ammoniumdinitrosomethanide

Vor fast 100 Jahren hat sich bereits H. Wieland in einer Reihe von Veröffentlichungen mit der Synthese von Alkali- und Silbernitrosolaten (M[RC(NO)$_2$], M = Metall, R = organischer Substituent) beschäftigt.[15] Diese Nitrosolate (Salze der Nitrosolsäuren RC(NO)$_2$H) erhält man ausgehend von den labilen *N*,*N*′-Dihydroxyamidinen in alkalischer Lösung entweder durch Disproportionierungsreaktionen oder durch Oxidation mittels z.B. KIO$_4$.[15,97,98] Für R = H führen beide Routen in schlechten Ausbeuten zur Bildung des entsprechenden Kalisalzes, dem Kaliumdinitrosomethanid, wenn KOH als Base eingesetzt wird.[15d,97b]

Erst kürzlich erregten gerade solche Verbindungen Aufmerksamkeit, die NO abgeben, wie beispielsweise Alkalidiazeniumdiolate ([RNH(N(O)NO)]$^-$)[99] oder Methantris(diazen-*N*-oxid-*N*′-hydroxylate) ([HC(N(O)NO)$_3$]$^{3-}$),[100] vor allem deshalb, weil NO und NO$_x$ biologische Bedeutung besitzen.[101] Zudem sind sowohl Nitrosodicyanmethanide, [C(CN)$_2$NO]$^-$, als auch Nitrodicyanmethanide, [C(CN)$_2$NO$_2$]$^-$, interessante Verbindungen hinsichtlich ihrer möglichen Verwendung als Treibstoffe und -ladungen.[88,89]

4.2.1.1 Synthese von Alkali- und Ammoniumdinitrosomethaniden

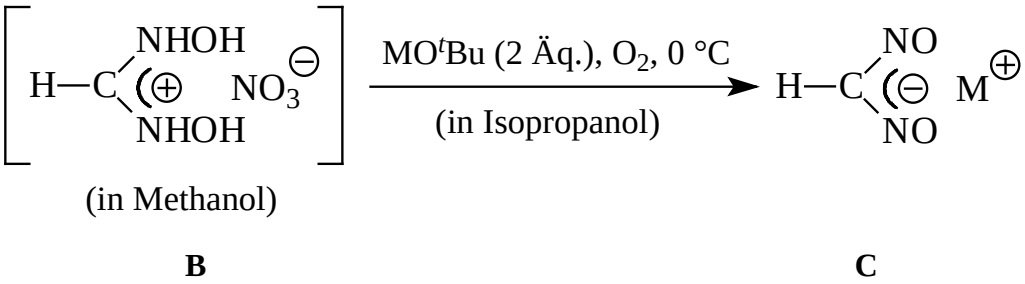
Eine im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelte Synthesemethode liefert Alkalidinitrosomethanide in besseren Ausbeuten (60 - 70 %) als nach den bisher bekannten Verfahren (siehe oben). Dieses zweistufige Syntheseverfahren beginnt mit Formamidiniumnitrat **A**,[102] welches einen geeigneten Precursor zur Einführung einer NC(H)N-Gruppe darstellt (Abb. 58). Behandelt man eine methanolische Lösung von Formamidiniumnitrat **A** und Hydroxylammoniumnitrat[103] (2 Äquivalente) mit einer methanolischen Lösung von zwei Äquivalenten Kalium-*tert.*-butoxid (KO^{t}Bu), so entsteht eine methanolische Lösung des labilen *N*,*N*′-Dihydroxyformamidiniumnitrats **B**.



A **B**

Abb. 58 Darstellung des labilen *N*,*N*′-Dihydroxyformamidiniumnitrats **B**.

Die Reaktion von *N*,*N*'-Dihydroxyformamidiniumnitrat **B** in methanolischer Lösung mit zwei Äquivalenten eines Alkali-*tert.*-butoxids MO^tBu (M = Alkalimetall) in isopropanolischer Lösung in Gegenwart von Sauerstoff führt zur Bildung des entsprechenden tiefblauen Alkalidinitrosomethanids **C** (Abbildung 59).



(in Methanol)

B **C**

Abb. 59 Darstellung von Alkalidinitrosomethaniden **C**.

Obwohl die hier beschriebene Synthesemethode prinzipiell zur Darstellung aller Alkalidinitrosomethanide ($M[HC(NO)_2]$, M = Lithium bis Cäsium) geeignet ist, wird sie in dieser Arbeit exemplarisch nur zur Synthese von Kaliumdinitrosomethanid (Abb. 60) verwendet. Kaliumdinitrosomethanid kann durch Umkristallisation aus Methanol gereinigt werden.

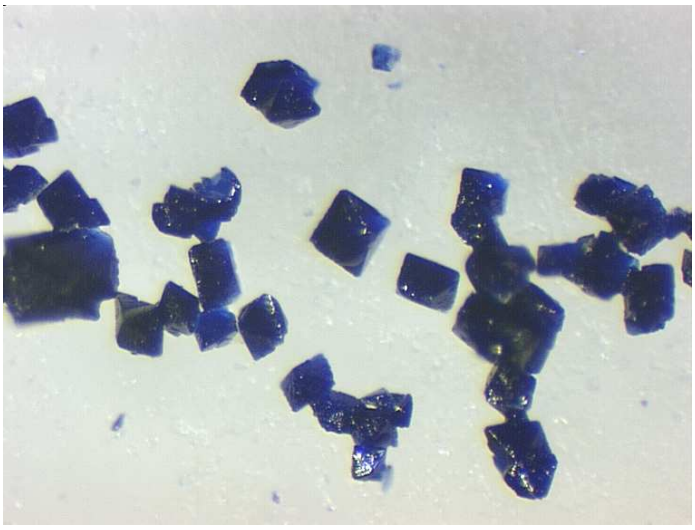


Abb. 60 Kaliumdinitrosomethanidkristalle aus Methanol.

Wenn man über größere Mengen eines Alkalidinitrosomethanids verfügt, gibt es neben den Methoden Ionenaustausch und Salzmetathese eine weitere Möglichkeit zur Darstellung der anderen Alkalidinitrosomethanide und darüber hinaus von Ammoniumdinitrosomethaniden. Man kann die den Dinitrosomethaniden zugrunde liegende Säure in Freiheit setzen und diese dann mit den entsprechenden Basen umsetzen.

Diese Vorgehensweise soll im Folgenden ausgehend von Kaliumdinitrosomethanid beispielhaft veranschaulicht werden. Durch Ansäuern einer wässrigen Kaliumdinitrosomethanidlösung (Abb. 61A) mit verdünnter Phosphorsäure bei 0 °C (Gleichung 21) und anschließendes Ausschütteln mit Diethylether (Abb. 61B) erhält man eine grüne Lösung von Nitrosomethanaloxim (Trivialname: Methylnitrosolsäure) in Diethylether (Abb. 61C).

$$K[HC(NO)_2] + H_3PO_4 \rightarrow HON{=}C(NO)H + KH_2PO_4 \qquad \textbf{Gleichung 21}$$

A **B** **C**

Abb. 61 Darstellung einer Methylnitrosolsäurelösung in Diethylether.

Die jeweilige Umsetzung einer isopropanolischen Lösung von Lithium-*tert.*-butoxid, Natrium-*tert.*-butoxid, Cäsiumhydroxid-Monohydrat bzw. zum Beispiel Tetramethylammoniumhydroxid-Pentahydrat mit der grünen, getrockneten Lösung der Methylnitrosolsäure in Diethylether führt unter Kühlung (0 °C) zur Bildung des entsprechenden blauen Dinitrosomethanids in Ausbeuten von 70 bis 80 % (siehe Gleichungen 22 bis 25 und Abb. 62 auf der nächsten Seite).

$$LiOC(CH_3)_3 + HON{=}C(NO)H \rightarrow Li[HC(NO)_2] + HOC(CH_3)_3 \qquad \textbf{Gleichung 22}$$

$$NaOC(CH_3)_3 + HON{=}C(NO)H \rightarrow Na[HC(NO)_2] + HOC(CH_3)_3 \qquad \textbf{Gleichung 23}$$

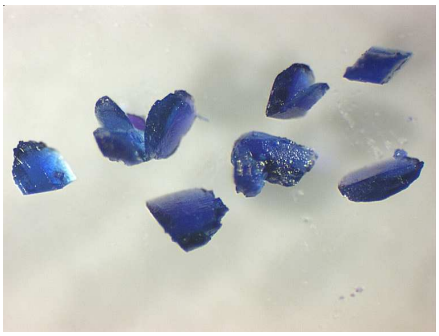
$$CsOH{\cdot}H_2O + HON{=}C(NO)H \rightarrow Cs[HC(NO)_2] + 2\ H_2O \qquad \textbf{Gleichung 24}$$

$$[N(CH_3)_4][OH]{\cdot}5H_2O + HON{=}C(NO)H \rightarrow [N(CH_3)_4][HC(NO)_2] + 6\ H_2O \qquad \textbf{Gleichung 25}$$

Die einzige Ausnahme bildet Lithiumdinitrosomethanid, welches bei obiger Vorgehensweise als dunkelviolette Lösung anfällt. Die Ausbeute an Lithiumdinitrosomethanid wurde nicht bestimmt, da Lithiumdinitrosomethanid nur in Lösung stabil ist (siehe Abschnitt 4.2.1.2). Wie das Kaliumdinitrosomethanid (siehe vorherige Seite) können alle Dinitrosomethanidsalze mit

Ausnahme des Lithiumdinitrosomethanids durch Umkristallisation aus Methanol gereinigt werden.

A



B

Abb. 62 Tetramethylammoniumdinitrosomethanidpulver **A**, Cäsiumdinitrosomethanidkristalle aus Methanol **B**.

4.2.1.2 Eigenschaften von Alkali- und Ammoniumdinitrosomethaniden

Mit Ausnahme des Lithiumdinitrosomethanids sind reine, trockene Alkali- und Ammoniumdinitrosomethanide bei Raumtemperatur stabil. Sie sind aber wärme- und schlagempfindlich und zersetzen sich langsam in polaren Lösungsmitteln unter Freisetzung von N_2O, das mit ^{14}N-NMR-Messungen nachgewiesen wurde. Kleine Mengen an Verunreinigungen (z.B. Kaliumnitrat) verringern allerdings die Empfindlichkeit bezüglich Wärme und Schlag beträchtlich. Wie bereits in Abschnitt 4.2.1.1 angesprochen ist Lithiumdinitrosomethanid nur in Lösung stabil, wenn man die Lösung bis zur Trockene einengt verbleibt ein grüner unlöslicher Feststoff, der sich nicht näher charakterisieren lässt.

Das Dinitrosomethanidanion kann mit der NMR-Spektroskopie (^{1}H, ^{13}C und ^{14}N), der Massenspektrometrie (FAB^-) und der Schwingungsspektroskopie (Raman und IR) analytisch bestimmt werden. Im ^{1}H- bzw. im ^{13}C-NMR-Spektrum von Alkali- und Ammoniumdinitrosomethanidlösungen in DMSO findet man ein Singulett bei 8.68 ppm bzw. 190.0 ppm. Das ^{14}N-NMR-Spektrum zeigt eine Resonanz im typischen Bereich von Nitrosomethaniden (332 ppm, vgl. 381 ppm Kaliumnitrosodicyanmethanid $K[C(CN)_2\underline{N}O]$).[104] Darüber hinaus kann man das Dinitrosomethanidanion bei allen in dieser Arbeit dargestellten Dinitrosomethaniden, außer beim Lithiumdinitrosomethanid, im FAB^--Massenspektrometrieexperiment mit relativ guter Signalintensität detektieren. Wie man in Tabelle 37 auf der nächsten Seite sehen kann, lassen sich außerdem fast alle Normalschwingungen, die die Rechnung auf B3LYP/6-31G(d,p)-niveau für das Dinitrosomethanidanion in der Gasphase als sichtbar vorhersagt, durch die

Kombination von Raman- und Infrarotspektroskopie bei den vier festen Salzen, Natrium-, Kalium-, Cäsium- und Tetramethylammoniumdinitrosomethanid, relativ gut bestimmen.

Tab. 37 Ber. und exp. Schwingungsdaten des Dinitrosomethanidanions (cm^{-1}).

Zuordnung	B3LYP/ 6-31G(d,p)[a]	$Na[HC(NO)_2]$ Raman[b]	$Na[HC(NO)_2]$ IR[c]	$K[HC(NO)_2]$ Raman[b]	$K[HC(NO)_2]$ IR[c]	$Cs[HC(NO)_2]$ Raman[b]	$Cs[HC(NO)_2]$ IR[c]	$[Me_4N][HC(NO)_2]$ Raman[b]	$[Me_4N][HC(NO)_2]$ IR[c]
ν_{CH}	3044(78,100)	3025(2)	2990w	2990(1)	2989w	2971(1)	2980w	2959(1)	2960w
$\nu_{s,NO}$	1454(3,53)	1404(4)	-	1390(3)	-	1381(4)	-	1371(5)	-
$\nu_{as,CN}$ (+ δ_{CH})	1419(90,0)	-	1402sh	-	1400sh	-	1405sh	-	-
$\nu_{as,NO}$	1366(623,1)	-	1386s	-	1384s	-	1386s	-	1385s
$\nu_{s,CN}$	1322(9,6)	1305(9)	1291s	1306(10)	1293s	1302(9)	1290s	1296(10)	-
		-	1276vs	-	1271s	-	1273s	-	1273s
		-	1245s	-	1244vs	-	1245vs	-	1244s
δ_{CH}	1178(187,6)	1188(1)	1183s	-	1185s	-	-	-	-
		-	1164s	-	-	1141(1)	1168s	-	1170s
		1111(1)	1133vs	1132(2)	1130vs	1119(2)	1133vs	1135(1)	1132vs
γ_{CH}	868(12,6)	856(0.2)	858s	860(0.5)	858s	872(0.3)	858m	-	858m
$\delta_{ONCNO,rocking}$	624(34,1)	-	629m	-	628m	-	629m	-	629m
$\delta_{NCN,bending}$	569(1,19)	581(10)	-	577(8)	-	572(10)	-	569(6)	-
γ_{NCN}	419(0,0)	-	-	-	-	-	-	-	-
$\delta_{ONCNO,bending}$	282(9,0)	141(3)	-	144(2)	-	148(1)	-	159(1)	-
γ_{ONCNO}	202(9,0.5)	117(2)	-	120(3)	-	124(1)	-	124(1)	-

[a] (*E*,*E*)-Konformer, in Klammern (IR-Intensitäten in km/mol, Raman Aktivitäten in $Å^4$/AMU); [b] Pulver, Raman-Intensität auf relativen Wert 10 skaliert; [c] KBr-Pressling.

Die Untersuchung zur thermischen Stabilität der Dinitrosomethanidsalze wurde in dieser Arbeit stellvertretend für alle anderen Alkali- und Ammoniumdinitrosomethanide nur mit Kaliumdinitrosomethanid durchgeführt. In fünf DSC-Experimenten mit jeweils anderer Heizrate β (siehe Abbildung 63 und auf der nächsten Seite Tabelle 38) hat sich gezeigt, dass Kaliumdinitrosomethanid ohne zu schmelzen im Temperaturbereich von 168 °C bis 217 °C einer stark exothermen Zersetzungsreaktion (Explosion, ΔH = –55.81 (±0.02) kcal/mol) unterliegt.

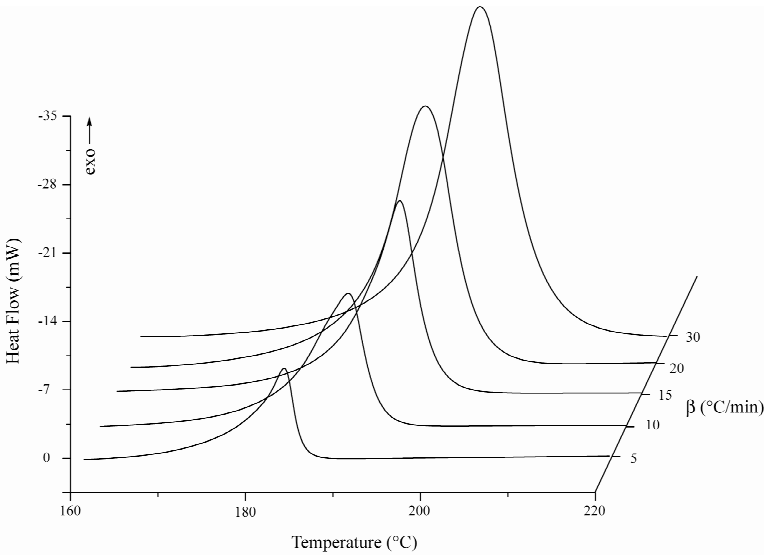


Abb. 63 DSC-Thermographen von Kaliumdinitrosomethanid (β = 5, 10, 15, 20 und 30 °C/min).

Bei einer Heizrate β von 5 °C/min wurde für $T_{dec,onset}$ - also die Temperatur bei der die Zersetzungsreaktion spontan beginnt - ein Wert von 168.6 °C ermittelt. Im Vergleich zu Nitroso- und Nitrodicyanmethaniden, die $T_{dec,onset}$-Werte in den Bereichen von 340 °C bis 390 °C und 307 °C bis 310 °C besitzen,[88c,89c] weist Kaliumdinitrosomethanid damit eine wesentlich geringere thermische Stabilität auf. Außerdem weisen das Kaliumnitroso- und das Kaliumnitrodicyanmethanid mit Werten[88c,89c] von –64.7 kcal/mol und –79.5 kcal/mol im Unterschied zu Kaliumdinitrosomethanid mit einem Wert von –55.8 kcal/mol die größeren Verbrennungsenthalpien Δ*H* auf.

In Tabelle 38 ist für jedes der fünf DSC-Experimente der jeweilige, von der Heizrate β abhängige, Zersetzungspunkt T_p aufgelistet; dieser stellt die Temperatur dar, bei der die exotherme Zersetzungsreaktion am meisten Energie liefert. Aus den fünf Zersetzungspunkten T_p kann man nach Ozawa[105] die Aktivierungsenergie E_a für die Zersetzungsreaktion ermitteln. Für die Zersetzungsreaktion von Kaliumdinitrosomethanid erhielt man eine Aktivierungsenergie E_a von 48.05 (±1.95) kcal/mol.

Tab. 38 Zersetzungspunkt T_p von Kaliumdinitrosomethanid in Abhängigkeit von β.

DSC-Experiment	β (°C/min)	T_p (°C)	E_a (kcal/mol) nach Ozawa[105]
1	5	182.85	
2	10	188.31	
3	15	191.18	48.05 ±1.95
4	20	194.59	
5	30	198.10	

Zur Untersuchung der Explosionsgase von Kaliumdinitrosomethanid wurden kombinierte IR- und MS-Pyrolyseexperimente durchgeführt. Die einzigen gasförmigen Produkte, die hierbei beobachtet werden konnten, waren N_2O, NO und HCN.

Alkali- und Ammoniumdinitrosomethanide sind hydrolyse- und oxidationsempfindlich, sie zersetzen sich daher an der Luft langsam. Die Gleichungen 26 bis 28 sollen mögliche Zersetzungsreaktionen am Beispiel des Kaliumdinitrosomethanids verdeutlichen.

$$K[HC(NO)_2] + H_2O \rightarrow HON{=}C(NO)H + KOH \qquad \textbf{Gleichung 26}$$

$$2\ HON{=}C(NO)H \rightarrow [HC(NO)NOH]_2 \rightarrow 2\ HCNO + H_2O + N_2O \qquad \textbf{Gleichung 27}$$

$$K[HC(NO)_2] + 1/2\ O_2 \rightarrow K[HC(NO)NO_2] \rightarrow KNO_2 + HCNO \qquad \textbf{Gleichung 28}$$

Bei ^{14}N-NMR-Messungen an wässrigen Kaliumdinitrosomethanidlösungen konnte die Bildung von N_2O beobachtet werden. Die Zersetzung der freien Methylnitrosolsäure HONC(NO)H verläuft unter Bildung ihres Dimers (siehe Gleichung 27, vorherige Seite). Von vielen Nitrosoverbindungen ist auch das jeweilige Dimer bekannt.[106] Die Alkali- und Ammoniumdinitrosomethanide sollten wegen ihrer Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff unter trockenem Stickstoff aufbewahrt werden.

Im UV-Vis-Spektrum der dunkelvioletten methanolischen Lösungen von Alkali- und Ammoniumdinitrosomethaniden findet man vier elektronische Übergänge (Tabelle 39). Farbgebend sind die beiden schwachen n→π*-Übergänge (Abbildung 64).

Tab. 39 Elektronische Übergänge des Dinitrosomethanidanions.

Anregungsenergie (λ_{max} in nm) Experiment	Theorie[a]	eV	Oszillatorstärke	Angeregter Zustand	Grundzustand→Angeregter Zustand	Koeffizient	Übergang
679 [37][b]	681.5	1.82	F=0.0005	$^1B_1$	19→20	0.7	n→π*
503 [32][b]	568.4	2.18	F=0.0000	$^1A_2$	18→20	0.7	n/σ→π*
331 [1503][b]	254.6	4.87	F=0.4224	$^1B_2$	17→20 19→22	0.5 0.2	π→π*
-	239.4	5.18	F=0.0000	$^1A_2$	19→21	0.7	n→π*
224 [118][b]	222.8	5.56	F=0.0002	$^1B_1$	18→21	0.7	n/σ→π*

[a] (*E*,*E*)-Konformer, Rechnung auf RB3LYP/6-311G(3df,2p)-Niveau unter Berücksichtigung von Effekten des Lösungsmittels Methanol; [b] Extinktionskoeffizient ε in $cm^{-2}mmol^{-1}$.

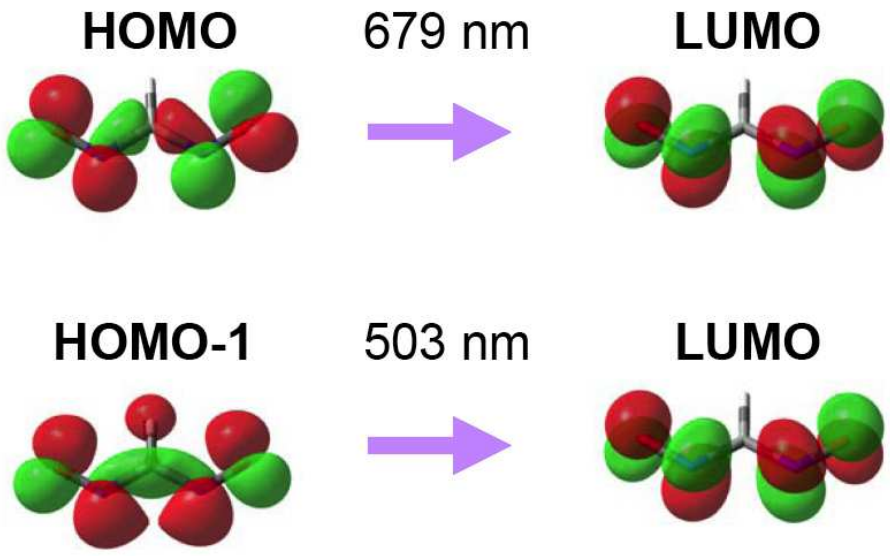
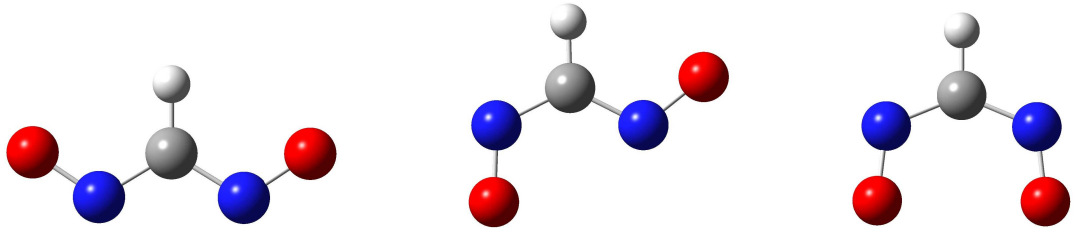


Abb. 64 Die beiden farbgebenden n→π*-Übergänge des Dinitrosomethanidanions.

4.2.1.3 Struktur und Bindungsverhältnisse des Dinitrosomethanidanions

Wie für das isoelektronische planare Diformylamidanion (Abschnitte 2.3 und 3.2.2.2) sind für das ebenfalls planare Dinitrosomethanidanion prinzipiell drei Konformerstrukturen denkbar: (i) Eine (*E*,*E*)-, (ii) eine (*Z*,*E*)- und (iii) eine (*Z*,*Z*)-Anordnung der beiden NO-Gruppen.



(*E*,*E*) (*Z*,*E*) (*Z*,*Z*)

Abb. 65 Berechnete Strukturen der drei Dinitrosomethanidanion-Konformere.

Die drei möglichen Konformere des Dinitrosomethanidanions wurden auf den drei Theorieniveaus - B3LYP/6-31G(d,p), B3LYP/6-311+G(3df,2p) und MP2/6-31G(d,p) - vollständig geometrieoptimiert (Tabelle 40). Die drei Konformerstrukturen in Abbildung 65 (Atome: C grau, N blau, O rot, H weiß) wurden auf dem B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau berechnet.

Tab. 40 Berechnete Strukturdaten der drei Dinitrosomethanidanion-Konformere.

Konformer	Parameter	B3LYP/ 6-31G(d,p)	B3LYP/ 6-311+G(3df,2p)	MP2/ 6-31G(d,p)
(*E*,*E*)	*d*(C-H)/Å	1.098	1.093	1.092
	d(N-C)/Å	1.351	1.342	1.352
	d(N-O)/Å	1.272	1.262	1.284
	<(O-N-C)/°	115.1	116.0	114.1
	<(N-C-N)/°	117.4	117.4	117.0
	<(N-C-H)/°	121.3	121.3	121.5
(*Z*,*E*)	*d*(C-H)/Å	1.095	1.089	1.089
	d(N-C)/Å	1.363/1.355	1.358/1.343	1.364/1.356
	d(N-O)/Å	1.267/1.272	1.254/1.263	1.280/1.286
	<(O-N-C)/°	118.9/114.5	119.9/115.5	117.9/113.5
	<(N-C-N)/°	126.1	125.6	126.0
	<(N-C-H)/°	115.4/118.5	115.5/119.9	115.3/118.7
(*Z*,*Z*)	*d*(C-H)/Å	1.091	1.084	1.085
	d(N-C)/Å	1.367	1.359	1.366
	d(N-O)/Å	1.265	1.254	1.284
	<(O-N-C)/°	119.2	119.9	117.8
	<(N-C-N)/°	135.0	134.2	134.6
	<(N-C-H)/°	112.5	112.9	112.7

Wenn man die berechneten relativen Energien der drei unterschiedlichen Dinitrosomethanidanion-Konformere zunächst auf einem der drei Theorieniveaus vergleicht (Tabelle 41), fällt auf, dass das (*E*,*E*)-Konformer das energieärmste und damit stabilste Dinitrosomethanidanion-Konformer darstellt. Für die beiden anderen Theorieniveaus stellt sich dann die Situation sehr ähnlich dar.

Tab. 41 Berechnete rel. Energien der drei Dinitrosomethanidanion-Konformere (kcal/mol).

Konformer	B3LYP/ 6-31G(d,p)	B3LYP/ 6-311+G(3df,2p)	MP2/ 6-31G(d,p)
(*E*,*E*)	0.0	0.0	0.0
(*Z*,*E*)	6.3	7.5	6.2
(*Z*,*Z*)	12.0	13.1	10.0

Da das planare C_{2v}-symmetrische (*E*,*E*)-Konformer das energetisch günstigste Dinitrosomethanidanion-Konformer darstellt, soll im Folgenden nur dieses näher betrachtet werden.
Die auf den drei Theorieniveaus berechneten Bindungslängen der NO-Bindungen des (*E*,*E*)-Dinitrosomethanidanions liegen mit 1.272 Å, 1.262 Å bzw. 1.284 Å (vgl. Tabelle 40, vorherige Seite) zwischen den Werten, die man für eine NO-Doppel- und eine NO-Einfachbindung erwartet (Kovalenzradiensummen[61]: 1.160 Å [NO-Doppelbindung] und 1.360 Å [NO-Einfachbindung]). Ebenso weisen die CN-Bindungen des (*E*,*E*)-Dinitrosomethanidanions partiellen Doppelbindungscharakter auf, da die auf den drei Theorieniveaus berechneten CN-Bindungslängen mit 1.351 Å, 1.342 Å bzw. 1.352 Å (Tab. 40) ebenfalls zwischen den Werten liegen, die man für eine CN-Doppel- und eine CN-Einfachbindung erwartet (Kovalenzradiensummen[61]: 1.270 Å [CN-Doppelbindung] und 1.470 Å [CN-Einfachbindung]).
Die Planarität des (*E*,*E*)-Dinitrosomethanidanions, zusammen mit dem partiellen Doppelbindungscharakter der NO- und CN-Bindungen, spricht für die Existenz einer über das gesamte Anion delokalisierten π-Bindung. Nach MO- und NBO-Rechnungen auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau liegt eine 6π-Elektronen-5-Zentrenbindung vor. In Abbildung 66 stellen **A** und **C** gemäß der NBO-Analyse die energetisch bevorzugten Resonanzformeln dar.

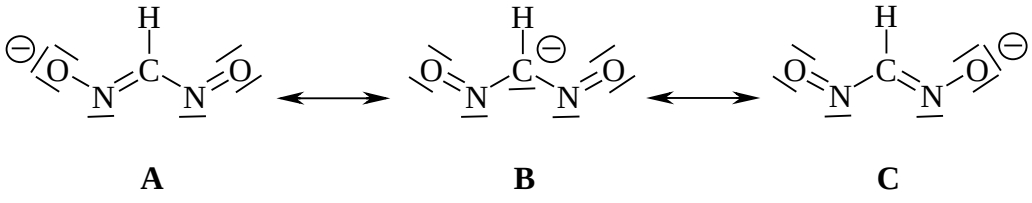


Abb. 66 Resonanzformeln des (*E*,*E*)-Dinitrosomethanidanions.

Die in der NBO-Analyse errechnete NPA-Ladungsverteilung zeigt, dass die negative Ladung des (*E*,*E*)-Dinitrosomethanidanions vor allem an den zwei Sauerstoffatomen der beiden Nitrosogruppen sitzt (Abbildung 67).

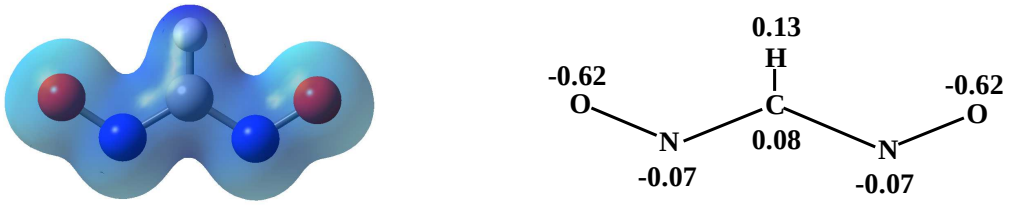


Abb. 67 Ladungsdichte- und NPA-Ladungsverteilung des (*E*,*E*)-Dinitrosomethanidanions.

4.2.1.4 Kristallstruktur von Kaliumdinitrosomethanid

Die Alkalidinitrosomethanide wurden im Gegensatz zu anderen Alkalinitrosolaten[97,98] bisher nur sehr unvollständig charakterisiert, daher ist bis jetzt auch nichts über Strukturuntersuchungen an ihnen und speziell an Kaliumdinitrosomethanid bekannt geworden. Geeignete Einkristalle von Kaliumdinitrosomethanid erhielt man durch Umkristallisation aus Methanol. Kaliumdinitrosomethanid kristallisiert in Form blau gefärbter oktaedrischer Kristalle (Abb. 68) in der tetragonalen Raumgruppe $I\bar{4}2d$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle (Tabelle 42).

Tab. 42 Kristalldaten Kaliumdinitrosomethanid.

Formel	$CHKN_2O_2$	$\lambda_{MoK\alpha}$, Å	0.71073
M	112.13	*T*, K	295
Kristallsystem	tetragonal	gemessene Reflexe	724
Raumgruppe	$I\bar{4}2d$ (Nr. 122)	unabhängige Reflexe	315
a, Å	9.2329(12)	R_{int}	0.0205
b, Å	9.2329(12)	beobachtete Reflexe	303
c, Å	9.3868(9)	*F*(000)	448
V, Å^3	800.2(2)	R_1	0.0150
Z	8	wR_2	0.0335
$\rho_{ber.}$, g/cm^3	1.862	GooF	1.07
μ, mm^{-1}	1.166	Anzahl Parameter	29

Abb. 68 Oktaedrischer Kaliumdinitrosomethanidkristall.

Tab. 43 Ausgewählte gemessene Bindungslängen und -winkel von Kaliumdinitrosomethanid.

N1-O1	1.264(2) Å	N1-C1	1.321(2) Å	C1-H1	0.930(3) Å
O1-N1-C1	116.9(2) °	N1-C1-N1'	115.4(2) °	N1-C1-H1	122.3(1) °

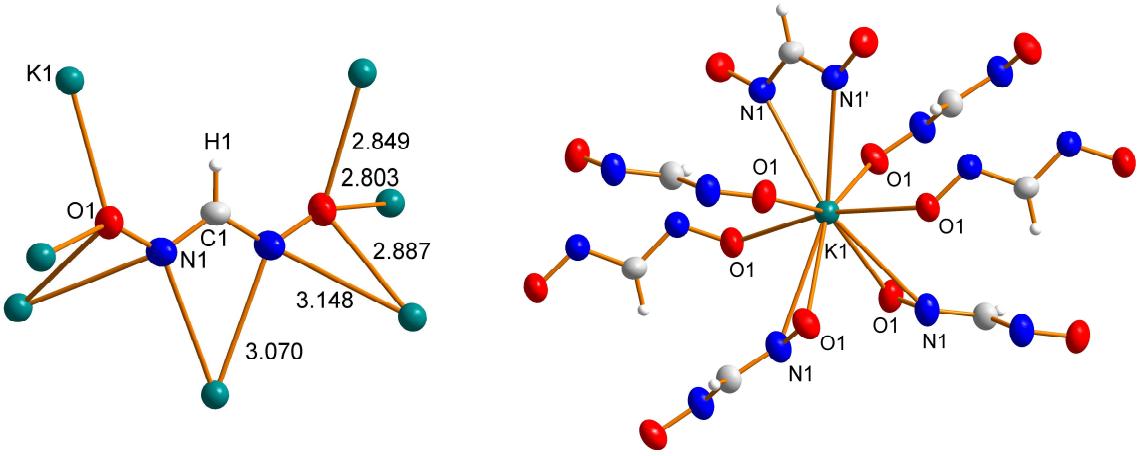


Abb. 69 Links: Koordinationssphäre des Dinitrosomethanidanions in Kaliumdinitrosomethanid, interionische Abstände in Å. Rechts: Koordinationssphäre des Kaliumkations.

Die Kristallstruktur des Kaliumdinitrosomethanids besteht aus einem hochsymmetrischen dreidimensionalen Netzwerk von sich wiederholenden K[HC(NO)$_2$]-Einheiten (Abb. 69), dies erklärt auch, warum beide NO- und beide CN-Bindungen des Dinitrosomethanidanions in Kaliumdinitrosomethanid jeweils exakt gleich lang sind.

In Kaliumdinitrosomethanid wurden drei verschiedene Koordinationsmodi gefunden: (i) N,N'-Koordination der NCN-Einheit - zweizähnig über beide Stickstoffatome, (ii) einzähnig über ein Sauerstoffatom und (iii) zweizähnig über die Nitrosogruppe. Wie in Abbildung 69 gezeigt, ist jedes Kaliumkation von vier Stickstoff- und sechs Sauerstoffatomen umgeben. Die interionischen Abstände zwischen den Kaliumkationen und den Dinitrosomethanidanionen variieren in einer Spannbreite zwischen 2.8 und 3.1 Å.

Wie von der Theorie vorhergesagt (Abschnitt 4.2.1.3) liegt das Dinitrosomethanidanion im Kristall von Kaliumdinitrosomethanid in der energetisch günstigsten Form als (*E*,*E*)-Konformer vor (Abbildung 69). Außerdem entsprechen alle experimentell ermittelten Bindungslängen und -winkel (Tabelle 43) des Dinitrosomethanidanions in Kaliumdinitrosomethanid relativ gut den jeweiligen von der Theorie für das (*E*,*E*)-Dinitrosomethanidanion vorhergesagten Bindungslängen und -winkeln (vgl. Abschnitt 4.2.1.3).

Darüber hinaus wird die Planarität des Dinitrosomethanidanions mit dem gemessenen Wert von 179.9 ° für den O1-N1-C1-N1'-Diederwinkel experimentell bestätigt.

4.2.1.5 Kristallstruktur von Cäsiumdinitrosomethanid

Die Kristallstruktur des Cäsiumdinitrosomethanids ist wie die des Kaliumdinitrosomethanids (Abschnitt 4.2.1.4) bisher nicht untersucht worden. Für eine Strukturuntersuchung geeignete Einkristalle von Cäsiumdinitrosomethanid erhielt man durch Umkristallisation aus Methanol. Cäsiumdinitrosomethanid kristallisiert in Form von blau gefärbten rhomboiden Plättchen (Abbildung 70) in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (Tabelle 44).

Tab. 44 Kristalldaten Cäsiumdinitrosomethanid.

Formel	$CHCsN_2O_2$	μ, mm^{-1}	7.873
M	205.94	$\lambda_{MoK\alpha}$, Å	0.71073
Kristallsystem	monoklin	T, K	293
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	gemessene Reflexe	7663
a, Å	4.6921(1)	unabhängige Reflexe	1060
b, Å	12.7144(3)	R_{int}	0.047
c, Å	7.8490(2)	beobachtete Reflexe	943
α, °	90.00	$F(000)$	368
β, °	99.2655(12)	R_1	0.0184
γ, °	90.00	wR_2	0.0386
V, $Å^3$	462.14(2)	GooF	1.19
Z	4	Anzahl Parameter	59
$\rho_{ber.}$, g/cm^3	2.960		

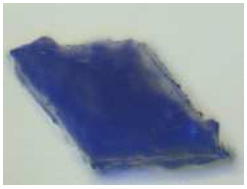


Abb. 70 Rhomboides Kristallplättchen von Cäsiumdinitrosomethanid.

Die Kristallstruktur des Cäsiumdinitrosomethanids besteht ebenso wie die des Kaliumdinitrosomethanids aus einem dreidimensionalen Netzwerk von sich wiederholenden $Cs[HC(NO)_2]$-Einheiten (siehe Abbildung 71 auf der nächsten Seite). Dieses Netzwerk ist beim Cäsiumdinitrosomethanid allerdings etwas weniger symmetrisch als beim Kaliumdinitrosomethanid, daher wurden für die zwei NO- und die zwei CN-Bindungen des Dinitrosomethanidanions in Cäsiumdinitrosomethanid jeweils zwei unterschiedliche Bindungslängen gemessen (vgl. Tabelle 45 auf der nächsten Seite).

In Cäsiumdinitrosomethanid wurden zum Kaliumdinitrosomethanid analoge Koordinationsmodi gefunden (vgl. Abbildung 71 und Abschnitt 4.2.1.4). Im Unterschied zum Kaliumdini-

trosomethanid, bei dem jedes Kaliumkation von vier Stickstoff- und sechs Sauerstoffatomen koordiniert wird, ist in Cäsiumdinitrosomethanid jedes Cäsiumkation von sieben Stickstoff- und sechs Sauerstoffatomen umgeben (Abbildung 71). Die interionischen Abstände zwischen den Kationen und den Anionen sind in Cäsiumdinitrosomethanid länger als in Kaliumdinitrosomethanid, in Cäsiumdinitrosomethanid variieren sie in einer Spannbreite zwischen 3.1 und 4.0 Å.

Tab. 45 Ausgewählte gemessene Bindungslängen und -winkel von Cäsiumdinitrosomethanid.

N1-O1 N2-O2	1.277(3) Å 1.268(3) Å	N1-C1 N2-C1	1.333(4) Å 1.338(4) Å	C1-H1	1.148(2) Å
O1-N1-C1 O2-N2-C1	115.1(2) ° 115.2(3) °	N1-C1-N2 N1-C1-H1	114.7(3) ° 123.1(1) °	N2-C1-H1	122.1(1) °

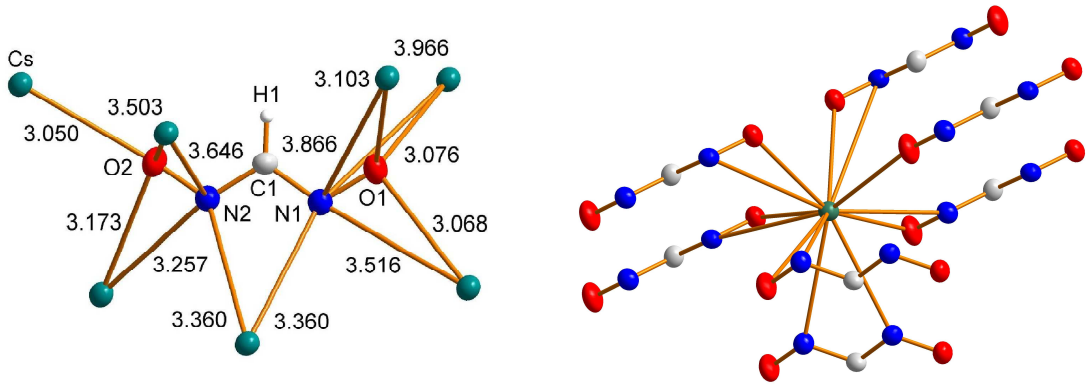


Abb. 71 Links: Koordinationssphäre des Dinitrosomethanidanions in Cäsiumdinitrosomethanid, interionische Abstände in Å. Rechts: Koordinationssphäre des Cäsiumkations. Bei den hier abgebildeten Dinitrosomethanidanionen wurde jeweils das Wasserstoffatom nicht berücksichtigt.

Ebenso wie in Kaliumdinitrosomethanid (Abschnitt 4.2.1.4) und von der Theorie vorhergesagt (Abschnitt 4.2.1.3) liegt das Dinitrosomethanidanion in Cäsiumdinitrosomethanid in der energetisch günstigsten Form als (*E*,*E*)-Konformer vor (Abbildung 71). Ebenfalls wie in Kaliumdinitrosomethanid entsprechen alle experimentell bestimmten Bindungslängen und -winkel des Dinitrosomethanidanions in Cäsiumdinitrosomethanid (siehe Tabelle 45) relativ gut den jeweiligen von der Theorie für das (*E*,*E*)-Dinitrosomethanidanion vorhergesagten Bindungslängen und -winkeln (vgl. Abschnitt 4.2.1.3).
Gemessene Werte von –179.8 ° und 178.2 ° für den O1-N1-C1-N2- und den O2-N2-C1-N1-Diederwinkel liefern die experimentelle Bestätigung für die Planarität des Dinitrosomethanidanions in Cäsiumdinitrosomethanid.

4.2.2 Alkali- und Ammoniumnitrocyanmethanide

Das erste Nitrocyanmethanidsalz, das Ammoniumnitrocyanmethanid, wurde von W. Steinkopf und L. Bohrmann bereits im Jahre 1908 beschrieben.[107] In derselben Veröffentlichung berichteten W. Steinkopf und L. Bohrmann auch erstmals von der Synthese der korrespondierenden Säure, dem Nitroacetonitril. In der neueren Literatur fanden Nitrocyanmethanidsalze vereinzelt als Reaktanden und Nebenprodukte Erwähnung, die in Reaktionen der organischen Chemie zur Anwendung kamen bzw. anfielen, wobei die Eigenschaften und analytischen Daten der Nitrocyanmethanide kaum beschrieben wurden.[108,109]

4.2.2.1 Synthese von Alkali- und Ammoniumnitrocyanmethaniden

Die Synthese von Alkali- und Ammoniumnitrocyanmethaniden geht von Nitroacetonitril aus. Das Nitroacetonitril seinerseits erhält man bis heute, wie ursprünglich von W. Steinkopf und L. Bohrmann beschrieben,[107] ausgehend von Nitromethan durch ein dreistufiges Verfahren, welches allerdings von G. H. Reidlinger und H. Junek im Jahre 1991 wesentlich verbessert wurde.[110] In der ersten Stufe dieses Verfahrens werden zwei Moleküle Nitromethan in Natronlauge unter Abspaltung von zwei Wassermolekülen zum Natriumsalz des Nitroethanaloxims kondensiert (Gleichung 29). Im nachfolgenden Schritt wird das Nitroethanaloxim (Trivialname: Methazonsäure) mit konzentrierter Salzsäure aus seinem Natriumsalz freigesetzt (Gleichung 30). Um letztlich das Nitroacetonitril zu erhalten wird die getrocknete Methazonsäure mit Thionylchlorid in siedendem Diethylether dehydratisiert (Gleichung 31).

$$2\ H_3C{-}NO_2 + NaOH\ (aq) \rightarrow NaON{=}CHCH_2{-}NO_2 + 2\ H_2O \qquad \textbf{Gleichung 29}$$

$$NaON{=}CHCH_2{-}NO_2 + HCl\ (aq) \rightarrow HON{=}CHCH_2{-}NO_2 \downarrow + NaCl \qquad \textbf{Gleichung 30}$$

$$HON{=}CHCH_2{-}NO_2 + OSCl_2 \rightarrow NC{-}CH_2{-}NO_2 + 2\ HCl \uparrow + SO_2 \uparrow \qquad \textbf{Gleichung 31}$$

Als Beispiele für alle anderen Alkali- und Ammoniumnitrocyanmethanide wurden in dieser Arbeit das in der Literatur bereits erwähnte Kaliumnitrocyanmethanid[108] und die zwei bisher unbekannten Salze, Cäsium- und Tetramethylammoniumnitrocyanmethanid, synthetisiert. Die Umsetzung einer trockenen Lösung des gelborangen Nitroacetonitrils[110] in Diethylether mit jeweils einer isopropanolischen Lösung von Kalium-*tert.*-butoxid, Cäsiumhydroxid-Monohydrat bzw. Tetramethylammoniumhydroxid-Pentahydrat bei 0 °C führt zur Bildung des entsprechenden hellbraunen bis braunen Nitrocyanmethanids in Ausbeuten von bis zu 90 % (siehe Gleichungen 32 bis 34 und Abb. 72, nächste Seite).

$$NC–CH_2–NO_2 + KOC(CH_3)_3 \rightarrow K[HC(NO_2)CN] + HOC(CH_3)_3 \quad \textbf{Gleichung 32}$$

$$NC–CH_2–NO_2 + CsOH·H_2O \rightarrow Cs[HC(NO_2)CN] + 2\ H_2O \quad \textbf{Gleichung 33}$$

$$NC–CH_2–NO_2 + [N(CH_3)_4][OH]·5H_2O \rightarrow [N(CH_3)_4][HC(NO_2)CN] + 6\ H_2O \quad \textbf{Gleichung 34}$$

Abb. 72 Hellbraunes Kaliumnitrocyanmethanidpulver.

4.2.2.2 Eigenschaften von Alkali- und Ammoniumnitrocyanmethaniden

Reine, trockene Alkali- und Ammoniumnitrocyanmethanide sind bei Raumtemperatur stabil. Sie sind jedoch wärme- und schlagempfindlich. Kleine Mengen an Verunreinigungen (z.B. Kaliumchlorid) verringern die Wärme- und Schlagempfindlichkeit allerdings beachtlich.

Die Alkali- und Ammoniumnitrocyanmethanide sind in pH-neutraler bis nicht zu stark basischer Umgebung relativ hydrolyseunempfindlich. Eine Probe der wässrigen Lösung von Kaliumnitrocyanmethanid zeigte nach dreitägiger Aufbewahrung bei Raumtemperatur keinerlei Änderung ihrer ^{14}N-NMR-Daten. Die trockenen Alkali- und Ammoniumnitrocyanmethanide sind aber schwach hygroskopisch, daher sollte man sie unter trockenem Stickstoff lagern.

Zum analytischen Nachweis des Nitrocyanmethanidanions kann man die NMR-Spektroskopie (^{1}H, ^{13}C und ^{14}N), die Massenspektrometrie (FAB$^-$) und die Schwingungsspektroskopie (Raman und IR) heranziehen. Das ^{1}H-NMR-Spektrum von Alkali- und Ammoniumnitrocyanmethanidlösungen in DMSO zeigt ein Singulett bei 5.58 ppm. Das ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt eine Resonanz bei 120.6 ppm (vgl. 117.2 ppm Nitrodicyanmethanidanion $[C(\underline{C}N)_2NO_2]^-$)[89c] und eine Resonanz bei 80.5 ppm (vgl. 82.7 ppm Nitrodicyanmethanidanion $[\underline{C}(CN)_2NO_2]^-$).[89c] Im ^{14}N-NMR-Spektrum findet man zwei Singuletts, davon jeweils eines im typischen Bereich von $C(NO_2)$- (–14 ppm, vgl. –25 ppm Dinitromethan $H_2C(NO_2)_2$)[104] und von C(CN)-Spezies (–117 ppm, vgl. –105 ppm Nitrosodicyanmethanidanion $[C(CN)_2NO]^-$).[104] Des Weiteren lässt sich das Nitrocyanmethanidanion bei allen in dieser Arbeit dargestellten Nitrocyanmethaniden im FAB$^-$-Massenspektrometrieexperiment mit relativ guter Signalintensität nachweisen.

Außerdem lassen sich alle Normalschwingungen, die die Rechnung auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau für das Nitrocyanmethanidanion in der Gasphase als sichtbar vorhersagt, durch die Kombination von Raman- und Infrarotspektroskopie bei den drei festen Salzen, Kalium-, Cäsium- und Tetramethylammoniumnitrocyanmethanid, relativ gut bestimmen (Tabelle 46).

Tab. 46 Ber. und exp. Schwingungsdaten des Nitrocyanmethanidanions (cm^{-1}).

Zuordnung	B3LYP/ 6-31G(d,p)[a]	K[HC(NO_2)CN] Raman[b]	K[HC(NO_2)CN] IR[c]	Cs[HC(NO_2)CN] Raman[b]	Cs[HC(NO_2)CN] IR[c]	[Me_4N] [HC(NO_2)CN] Raman[b]	[Me_4N] [HC(NO_2)CN] IR[c]
ν_{C-H}	3257(86,5)	3086(1)	3084m	3117(1)	3121m	3130(1)	3136w
$\nu_{C\equiv N}$	2264(169,241)	2201(10)	2200s	2187(10)	2200s	2185(10)	2200vs
$\nu_{as,N=O}$	1496(1,254)	1466(4)	1471vs	1452(7)	1469vs	1462(4)	1467vs
$\nu_{s,N=O}/\nu_{C-N}$	1454(4,569)	1351(1)	1342s	1341(1)	1344s	1340(2)	1342s
ν_{C-C}	1320(11,128)	1250(1)	1246s	1239(1)	1245s	1248(2)	1246s
δ_{C-H}	1128(9,6)	1084(2)	1082m	1084(2)	1083m	1086(4)	1082m
$\delta_{CC(H)N}$	1013(16,6)	976(2)	975s	980(4)	979s	980(8)	976s
γ_{ONO}	763(0.1,23)	743(0.6)	742m	745(0.6)	741m	756(5)	746m
δ_{ONO}	743(7,5)	724(1)	723m	716(1)	717m	716(4)	723m
$\gamma_{NCC(H)}$	561(2,2)	693(1)	660m	671(1)	640m	663(3)	656m
$\delta_{C(H)NO}$	546(6,1)	558(2)	556m	552(3)	554w	550(6)	557m
γ_{C-H}	511(3,55)	517(1)	515w	513(1)	515w	514(3)	516w
$\delta_{NCC(H)}$	450(2,1)	440(1)	439w	442(1)	435w	441(3)	439w
$\delta_{NC-C(H)-NO2,bending}$	183(5,6)	216(3)	-	204(2)	-	201(3)	-
$\gamma_{NC-C(H)-NO2,twist}$	129(0.3,3)	137(2)	-	126(1)	-	-	-

[a] In Klammern (Raman-Aktivitäten in $Å^4$/AMU, IR-Intensitäten in km/mol); [b] Pulver, Raman-Intensität auf relativen Wert 10 skaliert; [c] KBr-Pressling.

Die Untersuchung zur thermischen Stabilität der Nitrocyanmethanidsalze wurde in dieser Arbeit stellvertretend für alle anderen Alkali- und Ammoniumnitrocyanmethanide nur mit Cäsiumnitrocyanmethanid durchgeführt. Ein DTA/TGA-Experiment zeigt, dass sich Cäsiumnitrocyanmethanid Cs[HC(NO_2)CN] bei einer Heizrate β von 10 °C/min ohne zu schmelzen ab 240 °C in exothermer Reaktion unter einem Gewichtsverlust von rund 10 % zersetzt.

4.2.2.3 Struktur und Bindungsverhältnisse des Nitrocyanmethanidanions

Wie das isoelektronische Nitrocyanamidanion (Abschnitt 3.2.7.3) ist das Nitrocyanmethanidanion planar und C_S-symmetrisch. Die Struktur des Nitrocyanmethanidanions wurde auf dem B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau vollständig geometrieoptimiert (Abbildung 73, nächste Seite). Die Bindungslänge der CN-Dreifachbindung ist mit 1.175 Å etwas größer als die Kovalenzradiensumme[61] von 1.150 Å für eine CN-Dreifachbindung. Die CC-Bindung liegt mit 1.396 Å zwischen den Werten, die man für eine CC-Doppel- und eine CC-Einfachbindung erwartet (Kovalenzradiensummen[61]: 1.340 Å [CC-Doppelbindung] und 1.540 Å [CC-Einfachbindung]). Die CN-Einfachbindung des Nitrocyanmethanidanions weist ebenfalls partiellen Doppelbin-

dungscharakter auf, da die berechnete CN-Bindungslänge mit 1.374 Å zwischen den Werten liegt, die man für eine CN-Doppel- und eine CN-Einfachbindung erwartet (Kovalenzradiensummen[61]: 1.270 Å [CN-Doppelbindung] und 1.470 Å [CN-Einfachbindung]). Ebenso weisen die beiden NO-Bindungen partiellen Doppelbindungscharakter auf, weil die berechneten NO-Bindungslängen mit 1.266 Å und 1.261 Å zwischen den Werten liegen, die man für eine NO-Doppel- und eine NO-Einfachbindung erwartet (Kovalenzradiensummen[61]: 1.160 Å [NO-Doppelbindung] und 1.360 Å [NO-Einfachbindung]). Für die CH-Einfachbindung erhält man einen Wert von 1.079 Å, der relativ gut der Kovalenzradiensumme[61] von 1.070 Å für eine CH-Einfachbindung entspricht.

In Abbildung 73 sieht man eine leichte Krümmung in dem NCC(H)-Abschnitt des Nitrocyanmethanidanions, dementsprechend weicht der N-C-C(H)-Winkel mit 176.2 ° etwas von den zu erwartenden 180.0 ° ab. Die Winkel um das zentrale Kohlenstoffatom weichen mit 122.0 ° (C-C(H)-N-Winkel), 122.0 ° (C-C-H-Winkel) und 116.0 ° (N-C-H-Winkel) nur wenig von 120.0 ° ab. Die beiden C(H)-N-O-Winkel weichen mit 118.1 ° und 120.3 ° ebenfalls nur geringfügig von den erwarteten 120.0 ° ab, genauso wie der O-N-O-Winkel mit 121.6 °. Sowohl durch die beiden O-N-C(H)-C-Diederwinkel mit 180.0 ° und 0.0 ° als auch durch die beiden O-N-(C(H))-O-Diederwinkel mit jeweils 180.0 ° wird die erwartete Planarität des Nitrocyanmethanidanions bestätigt.

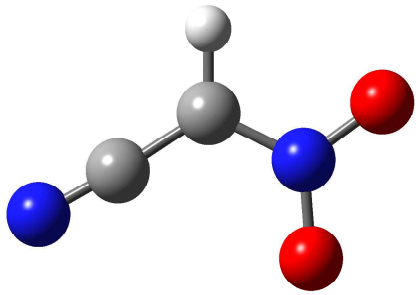


Abb. 73 Ber. Struktur des Nitrocyanmethanidanions (Atome: C grau, N blau, O rot, H weiß).

Die Planarität des Nitrocyanmethanidanions zusammen mit dem partiellen Doppelbindungscharakter all seiner Bindungen, die CH-Einfachbindung ausgenommen, deutet auf das Vorliegen einer über das gesamte Anion delokalisierten π-Bindung hin. Nach MO- und NBO-Rechnungen auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau liegt im Nitrocyanmethanidanion eine 8π-Elektronen-6-Zentrenbindung vor. Entsprechend der NBO-Analyse stellen in Abbildung 74 auf der nächsten Seite die Resonanzformeln **C** und **D** die energetisch günstigsten Resonanzformeln dar. Darüber hinaus zeigt die im Rahmen der NBO-Analyse durchgeführte Untersuchung der intramolekularen Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen[62] deutlich, dass ein stark delokalisiertes

8π-Elektronensystem vorliegt, das einer Resonanz zwischen den Formeln **A** bis **E** in Abbildung 74 entspricht.

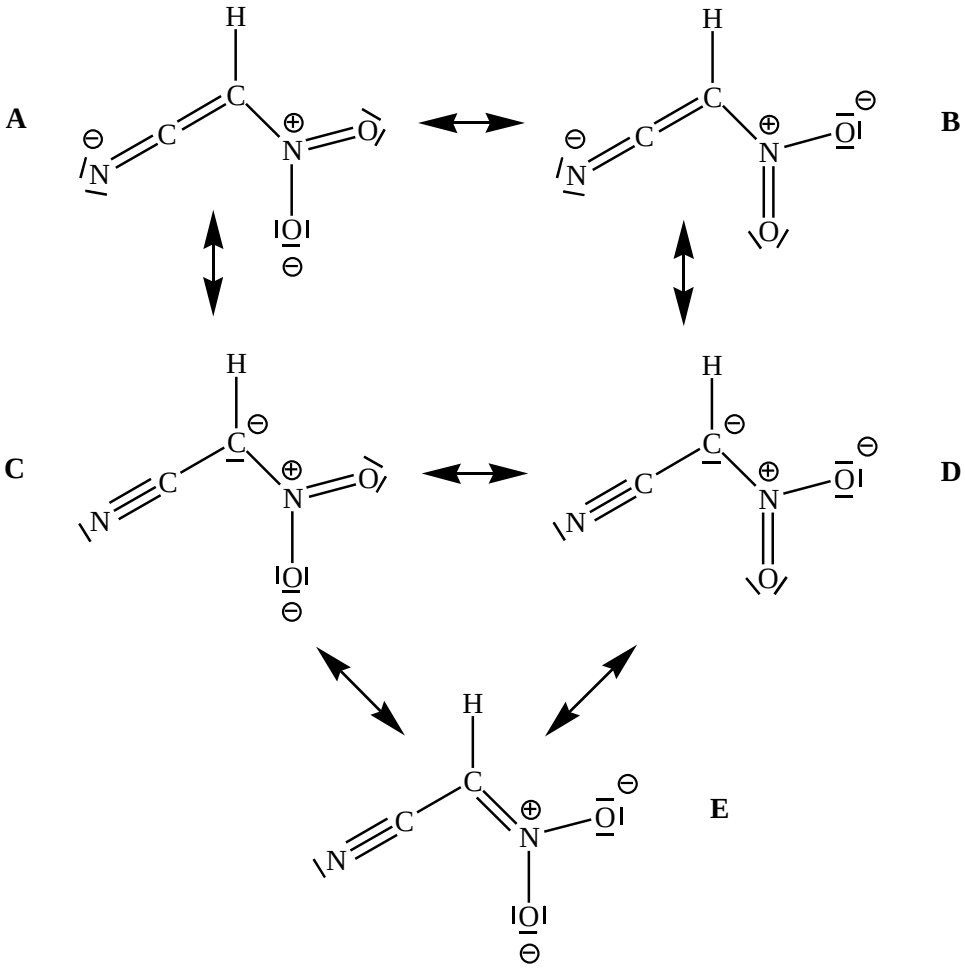


Abb. 74 Resonanzformeln des Nitrocyanmethanidanions.

Die in der NBO-Analyse errechnete NPA-Ladungsverteilung zeigt, dass die negative Ladung des Nitrocyanmethanidanions zu ungefähr gleichen Teilen auf dem zentralen Kohlenstoffatom, dem terminalen Stickstoffatom und den zwei Sauerstoffatomen der Nitrogruppe lokalisiert ist (Abbildung 75).

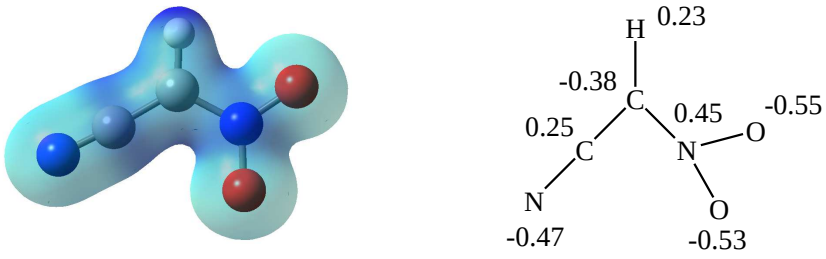


Abb. 75 Ladungsdichte- und NPA-Ladungsverteilung des Nitrocyanmethanidanions.

4.2.2.4 Kristallstruktur von Cäsiumnitrocyanmethanid

Strukturuntersuchungen an Nitrocyanmethaniden, insbesondere an dem erstmals in dieser Arbeit dargestellten Cäsiumnitrocyanmethanid, wurden bisher nicht beschrieben. Geeignete Einkristalle von Cäsiumnitrocyanmethanid erhielt man durch Umkristallisation aus Methanol. Cäsiumnitrocyanmethanid kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (vgl. Tabelle 47 und Abbildung 76).

Tab. 47 Kristalldaten Cäsiumnitrocyanmethanid.

Formel	$C_2HCsN_2O_2$	$\lambda_{MoK\alpha}$, Å	0.71073
M	217.95	*T*, K	200
Kristallsystem	orthorhombisch	gemessene Reflexe	4685
Raumgruppe	$P2_12_12_1$ (Nr. 19)	unabhängige Reflexe	1210
a, Å	5.0922(2)	R_{int}	0.045
b, Å	8.1641(3)	beobachtete Reflexe	1112
c, Å	12.8016(6)	*F*(000)	392
V, Å^3	532.20(4)	R_1	0.0234
Z	4	wR_2	0.0424
$\rho_{ber.}$, g/cm^3	2.720	GooF	1.01
μ, mm^{-1}	6.845	Anzahl Parameter	68

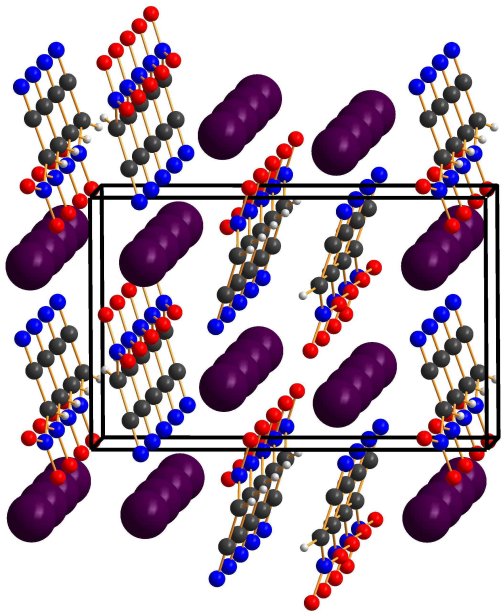


Abb. 76 Packungsdiagramm von Cäsiumnitrocyanmethanid: Blick entlang *a*-Achse (Atome: C schwarz, N blau, O rot, H weiß, Cs violett). Kasten markiert die Grenzen der Elementarzelle.

Die Kristallstruktur besteht aus sich wiederholenden Cs[HC(NO_2)CN]-Einheiten, die ein dreidimensionales Netzwerk bilden. Ein Blick entlang der *a*-Achse zeigt parallel zueinander gestapelte Ketten von Nitrocyanmethanidanionen und Cäsiumkationen (Abbildung 76).

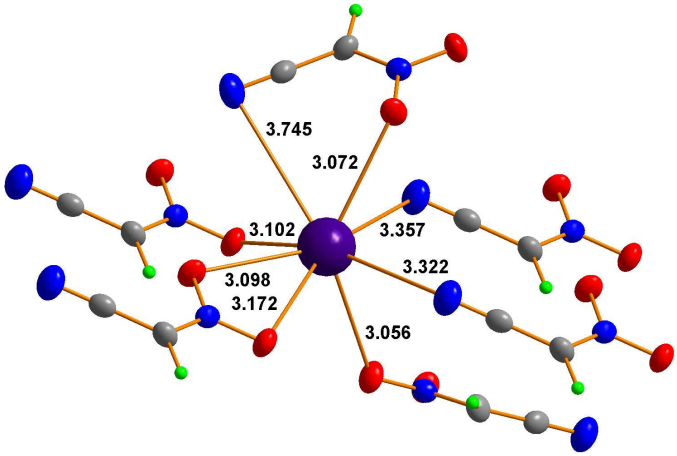


Abb. 77 Koordinationssphäre des Cäsiumkations in Cäsiumnitrocyanmethanid, interionische Abstände in Å (Atome: C grau, N blau, O rot, H grün, Cs violett).

In Cäsiumnitrocyanmethanid steht jedes Kation mit sechs Anionen in Wechselwirkung und umgekehrt (Abbildung 77). Jedes Cäsiumkation ist dabei von drei Stickstoff- und fünf Sauerstoffatomen umgeben. Die interionischen Abstände zwischen den Kationen und den Anionen variieren in Cäsiumnitrocyanmethanid in einer Spannbreite zwischen 3.1 und 3.7 Å.

Tab. 48 Ausgewählte gemessene Bindungslängen und -winkel von Cäsiumnitrocyanmethanid.

N1-C1	1.146(6) Å	N2-O1	1.281(4) Å	C1-C2	1.403(3) Å
N2-C2	1.328(5) Å	N2-O2	1.278(4) Å	Cs-O1	3.072(3) Å
N1-C1-C2	178.4(4) °	N2-C2-C1	119.4(4) °	O1-N2-O2	119.0(3) °

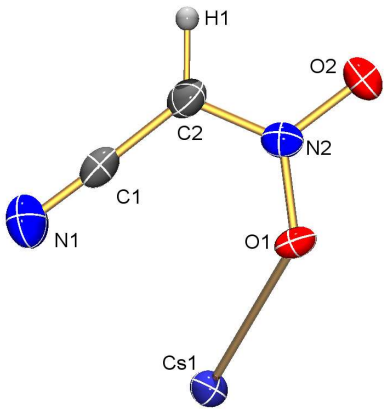


Abb. 78 ORTEP-Darstellung von Cäsiumnitrocyanmethanid, die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % bei 200 K.

Die experimentell bestimmten Bindungslängen und -winkel des Nitrocyanmethanidanions in Cäsiumnitrocyanmethanid (Tab. 48) entsprechen alle relativ gut den jeweiligen von der Theorie für dieses Anion vorhergesagten Bindungslängen und -winkeln (vgl. Abschnitt 4.2.2.3).

4.2.3 Alkali- und Ammoniumnitro(nitroso)cyanmethanide

Die Nitro(nitroso)cyanmethanide wurden bisher nicht beschrieben, allerdings postulierte W. Steinkopf bereits 1909 die Existenz der zugrunde liegenden Cyanmethylnitrolsäure und des Silbernitro(nitroso)cyanmethanids.[16] Die intermediäre Bildung des Silbersalzes ist außerdem von P. Pillai und J. H. Boyer in der Reaktion von ICH_2CN mit $AgNO_2$ angenommen worden, allerdings isolierten sie $NC\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}N{=}C(NO_2)CN$ als einziges Produkt dieser Reaktion.[111]

4.2.3.1 Synthese von Alkali- und Ammoniumnitro(nitroso)cyanmethaniden

Im Rahmen dieser Arbeit konnten nun erstmals Alkali- und Ammoniumnitro(nitroso)cyanmethanide in einer Zweistufensynthese dargestellt werden. Obwohl die hier beschriebene Synthesemethode prinzipiell zur Darstellung aller Alkali- und vieler Ammoniumnitro(nitroso)cyanmethanide geeignet ist, wird sie in dieser Arbeit exemplarisch nur zur Synthese von Kalium-, Cäsium- und Tetramethylammoniumnitro(nitroso)cyanmethanid verwendet.

In der ersten Stufe wird das den Nitro(nitroso)cyanmethaniden zugrunde liegende metastabile Nitrocyanmethanaloxim (Trivialname: Cyanmethylnitrolsäure) durch Nitrosierung von Nitroacetonitril (zu dessen Darstellung siehe Abschnitt 4.2.2.1) in wässriger Phase bei 0 °C synthetisiert (Gleichung 35) und durch anschließendes Ausschütteln mit Diethylether isoliert. Die etherische Cyanmethylnitrolsäurelösung wird über Calciumchlorid getrocknet (Abb. 79).

$$2\ NC{-}CH_2{-}NO_2 + 2\ NaNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2\ HON{=}C(NO_2)CN + 2\ H_2O + Na_2SO_4$$ **Gleichung 35**

Abb. 79 Lösung von Cyanmethylnitrolsäure in Diethylether über Calciumchlorid.

In der zweiten Stufe erhält man dann das entsprechende Alkali- bzw. Ammoniumnitro(nitroso)cyanmethanid durch die jeweilige Umsetzung einer isopropanolischen Lösung von zum Beispiel Kalium-*tert.*-butoxid, Cäsiumhydroxid-Monohydrat oder Tetramethylammoniumhydroxid-Pentahydrat mit der gelben, etherischen, über Calciumchlorid getrockneten Lösung der Cyanmethylnitrolsäure unter Kühlung auf 0 °C (Gleichungen 36 bis 38).

$$KOC(CH_3)_3 + HONC(NO_2)CN \rightarrow K[ONC(NO_2)CN] + HOC(CH_3)_3 \quad \textbf{Gleichung 36}$$

$$CsOH \cdot H_2O + HONC(NO_2)CN \rightarrow Cs[ONC(NO_2)CN] + 2\ H_2O \quad \textbf{Gleichung 37}$$

$$[N(CH_3)_4][OH] \cdot 5H_2O + HONC(NO_2)CN \rightarrow [N(CH_3)_4][ONC(NO_2)CN] + 6\ H_2O \quad \textbf{Gleichung 38}$$

Die als Pulver erhaltenen trockenen Alkali- und Ammoniumnitro(nitroso)cyanmethanide weisen einen in der Helligkeit variierenden roten Farbton auf (siehe Abschnitt 4.2.3.2). Die intensiv gefärbten Alkali- und Ammoniumnitro(nitroso)cyanmethanide können einfach durch Umkristallisation aus Methanol gereinigt werden. Kristalle von Tetramethylammoniumnitro(nitroso)cyanmethanid sind in Abbildung 80 dargestellt. In Bezug auf die Stoffmenge des eingesetzten Nitroacetonitrils lassen sich mit dieser Zweistufensynthese Gesamtausbeuten in der Größenordnung von 50 bis 60 % erzielen.

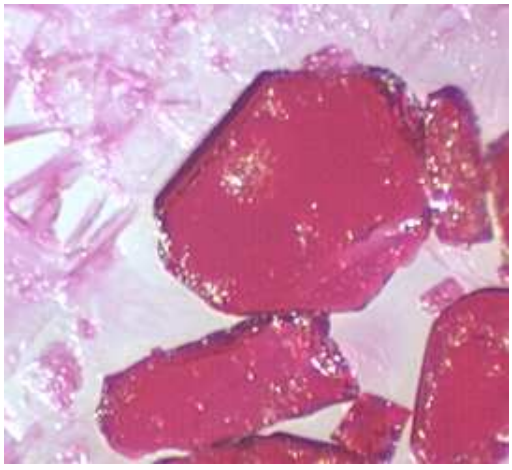


Abb. 80 Kristalle von Tetramethylammoniumnitro(nitroso)cyanmethanid aus Methanol.

4.2.3.2 Eigenschaften von Alkali- und Ammoniumnitro(nitroso)cyanmethaniden

Der analytische Nachweis des Nitro(nitroso)cyanmethanidanions ist sowohl mit der NMR-Spektroskopie (^{13}C und ^{14}N) und der Massenspektrometrie (FAB^-) als auch mit der Schwingungsspektroskopie (IR und Raman) möglich. Alkali- und Ammoniumnitro(nitroso)cyanmethanidlösungen in DMSO zeigen im ^{13}C-NMR-Spektrum ein Singulett bei 149.6 ppm (<u>C</u>-CN, vgl. 150.3 ppm Trinitromethanidanion $[\underline{C}(NO_2)_3]^-$)[87e] und ein Singulett bei 119.5 ppm (C-<u>C</u>N, vgl. 117.2 ppm Nitrodicyanmethanidanion $[C(\underline{C}N)_2NO_2]^-$).[89c] Im ^{14}N-NMR-Spektrum findet man drei Resonanzen im typischen Bereich von C(NO)- {265 ppm, vgl. 332 ppm Dinitrosomethanidanion $[HC(\underline{N}O)_2]^-$ (Abschnitt 4.2.1.2)}, $C(NO_2)$- {–15 ppm, vgl. –14 ppm Nitrocyanmethanidanion $[HC(\underline{N}O_2)CN]^-$ (Abschnitt 4.2.2.2)} und C(CN)-Spezies {–107 ppm, vgl. –105 ppm Nitrosodicyanmethanidanion $[C(C\underline{N})_2NO]^-$}.[104] Des Weiteren kann man das Nitro(nitroso)cyanmethanidanion bei allen in dieser Arbeit dargestellten Nitro(nitroso)cyanmethaniden im FAB^--Massenspektrometrieexperiment mit relativ guter Signalintensität detektieren. Außerdem lassen sich durch die Kombination von Raman- und Infrarotspektroskopie alle Normalschwingungen, die die Rechnung auf B3LYP/aug-cc-pvTZ-Niveau für das Nitro(nitroso)cyanmethanidanion in der Gasphase als sichtbar vorhersagt, bei den drei festen Salzen, Kalium-, Cäsium- und Tetramethylammoniumnitro(nitroso)cyanmethanid, relativ gut bestimmen (Tabelle 49).

Tab. 49 Ber. und exp. Schwingungsdaten des Nitro(nitroso)cyanmethanidanions (cm^{-1}).

Zuordnung	B3LYP/ aug-cc-pvTZ[a]	$K[C(NO_2)(NO)CN]$ Raman[b]	IR[c]	$Cs[C(NO_2)(NO)CN]$ Raman[b]	IR[c]	$[Me_4N][C(NO_2)(NO)CN]$ Raman[b]	IR[c]
ν_{CN}	2291(95,233)	2225(4)	2224m	2219(3)	2218m	2214(1)	2212m
$\nu_{as,NO}/\nu_{as,NO2}$	1503(326,12)	1501(3)	1509s	1490/1471(2)	1485/1470s	1506(0.5)	1508s
ν_{NO}	1424(114,85)	1400(7)	1390m	1390(10)	1380m	1394(2)	1429w
$\nu_{CN}+\nu_{CC}$	1356(197,36)	1344(10)	1351m	1349(9)	1349m	1340(10)	1341s
ν_{CN}/ν_{NO}	1264(836,46)	1258(2)	1234vs	1239(2)	1233vs	1229(3)	1229vs
$\nu_{CN}+\nu_{NO,NO2}$	1193(3,7)	1214(9)	1183m	1208/1177(3)	1192/1176vs	1175(1)	1172s
δ_{NO2}	839(6,28)	848/834(2)	846vw	840/828(3)	825w	839(2)	823w
δ_{all}	777(57,0)	777(1)	776m	774(1)	772m	774(0.5)	774m
γ_{NO2}	777(7,0)	806(1)	747w	773(1)	749m	754(1)	747m
$\gamma_{C(CN)(NO)}$	572(1,2)	570(0.5)	-	-	-	-	-
δ_{all}	540(4,5)	537(1)	541vw	539(2)	536w	535(1)	543w
δ_{all}	480(1,5)	489(0.3)	488vw	487(1)	486w	456(0.5)	476w
δ_{all}	425(8,3)	-	-	-	-	-	-
$\gamma_{C(CN)(NO)}$	294(5,0)	-	-	-	-	-	-
δ_{all}	234(1,3)	258(1)	-	258(3)	-	244(1)	-
γ_{NCN}	214(12,0)	180(2)	-	173(4)	-	170(1)	-
δ_{CCN}	163(1,6)	154(1)	-	-	-	-	-
$rotation_{NO2}$	77(0,0)	-	-	-	-	-	-

[a] (*E*)-Konformer, in Klammern (IR-Intensitäten in km/mol, Raman-Aktivitäten in $Å^4$/AMU); [b] Pulver, Raman-Intensität auf relativen Wert 10 skaliert; [c] KBr-Pressling.

Ähnlich wie die Alkalidinitrosomethanide (Abschnitt 4.2.1.2) sind die reinen, trockenen Alkali- und Ammoniumnitro(nitroso)cyanmethanide bei Raumtemperatur stabil. Allerdings sind sie ebenfalls wärme- und schlagempfindlich und zersetzen sich wie die Alkalidinitrosomethanide langsam in polaren Lösungsmitteln unter Freisetzung von N_2O, das mit ^{14}N-NMR-Messungen nachgewiesen wurde.

Die Untersuchung zur thermischen Stabilität der Nitro(nitroso)cyanmethanidsalze wurde in dieser Arbeit stellvertretend für alle anderen Alkali- und Ammoniumnitro(nitroso)cyanmethanide nur mit den drei Salzen, Kalium-, Cäsium- und Tetramethylammoniumnitro(nitroso)cyanmethanid, durchgeführt.

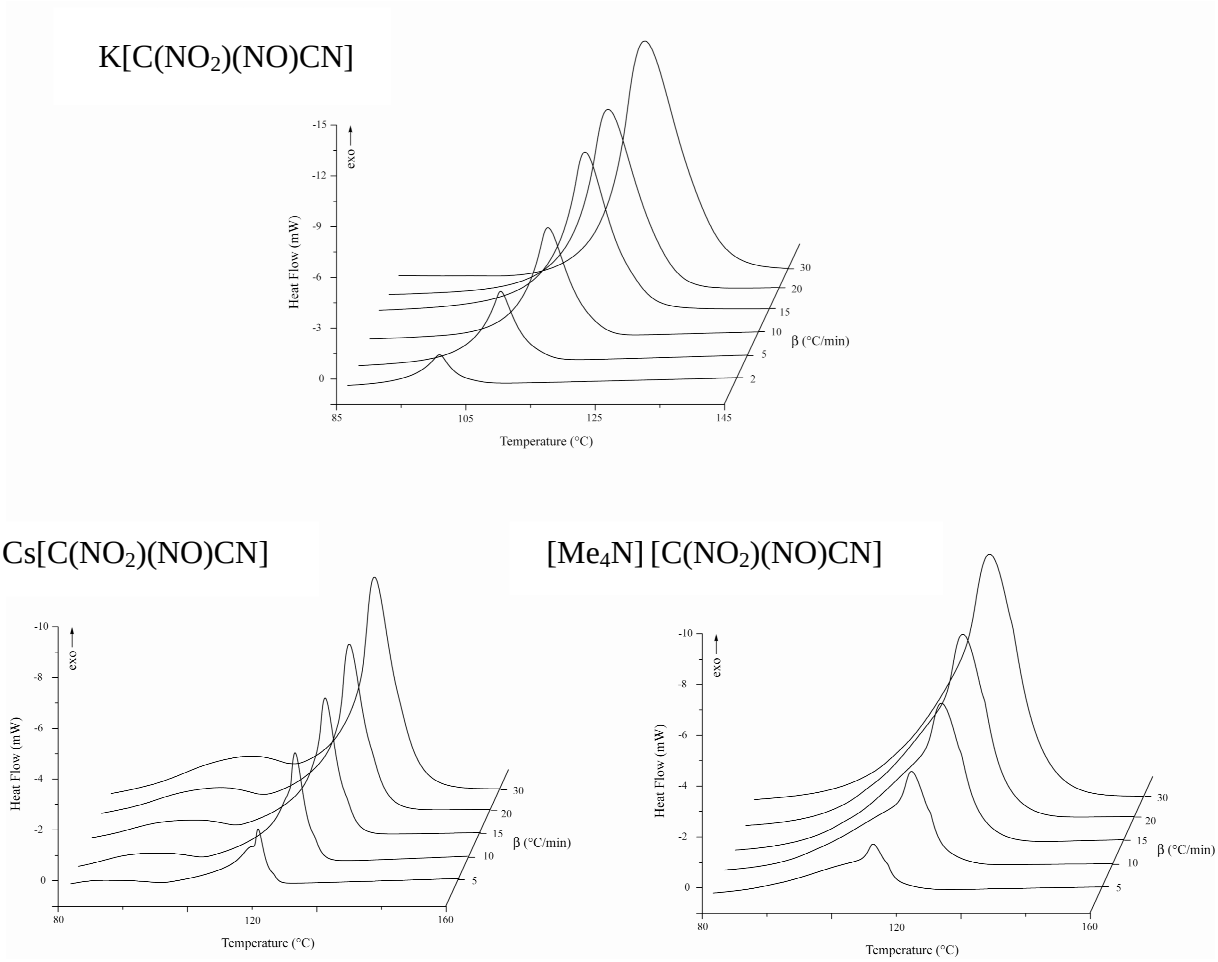


Abb. 81 DSC-Thermographen von Nitro(nitroso)cyanmethanidsalzen.

Für Kaliumnitro(nitroso)cyanmethanid hat sich in sechs DSC-Experimenten mit jeweils anderer Heizrate β (siehe Abbildung 81 und auf der nächsten Seite Tabelle 50) gezeigt, dass es ohne zu schmelzen im Temperaturbereich von 89 °C bis 142 °C einer stark exothermen Zersetzungsreaktion (Explosion, ΔH = –37.3 (±0.3) kcal/mol) unterliegt. Für Cäsiumnitro(nitroso)cyanmethanid haben fünf DSC-Experimente mit jeweils anderer Heizrate β gezeigt, dass es ebenfalls ohne zu schmelzen im Temperaturbereich von 102 °C bis 147 °C einer stark exothermen

Zersetzungsreaktion (Explosion, ΔH = –38.3 (±0.3) kcal/mol) unterliegt. Ebenso hat sich für Tetramethylammoniumnitro(nitroso)cyanmethanid in fünf DSC-Experimenten mit jeweils anderer Heizrate β (vgl. Abb. 81, vorherige Seite und Tabelle 50) gezeigt, dass es ohne zu schmelzen im Temperaturbereich von 70 °C bis 144 °C einer stark exothermen Zersetzungsreaktion (Explosion, ΔH = –61.9 (±0.3) kcal/mol) unterliegt.

Beispielsweise wurde für Kaliumnitro(nitroso)cyanmethanid bei einer Heizrate β von 5 °C/min für $T_{dec,onset}$ - also die Temperatur, bei der die Zersetzungsreaktion spontan beginnt - ein Wert von 101.7 °C ermittelt. Bei allen untersuchten Nitro(nitroso)cyanmethaniden liegt außerdem der Temperaturbereich, in dem die exotherme Zersetzungsreaktion abläuft, jeweils unter dem kleinsten für das Kaliumdinitrosomethanid (Abschnitt 4.2.1.2) gemessenen $T_{dec,onset}$-Wert von 168.6 °C und jeweils weit unter dem für das Cäsiumnitrocyanmethanid bei einer Heizrate β von 10 °C/min gemessenen $T_{dec,onset}$-Wert von rund 240 °C (vgl. Abschnitt 4.2.2.2). Die Alkali- und Ammoniumnitro(nitroso)cyanmethanide weisen damit eine geringere thermische Stabilität als Alkali- und Ammoniumdinitrosomethanide und eine wesentlich geringere thermische Stabilität als Alkali- und Ammoniumnitrocyanmethanide auf. Darüber hinaus weisen alle untersuchten Nitro(nitroso)cyanmethanidsalze mit Werten zwischen –37.3 und –61.9 kcal/mol im Unterschied zu Kaliumnitroso- und Kaliumnitrodicyanmethanid (Werte: –64.7 kcal/mol und –79.5 kcal/mol)[88c,89c] die kleineren Verbrennungsenthalpien ΔH auf.

In Tabelle 50 sind für jedes untersuchte Nitro(nitroso)cyanmethanid die jeweiligen, von der Heizrate β abhängigen, Zersetzungspunkte T_p aufgelistet. Unter einem Zersetzungspunkt T_p versteht man die Temperatur, bei der eine exotherme Zersetzungsreaktion am meisten Energie liefert.

Tab. 50 Zersetzungspunkte T_p von Nitro(nitroso)cyanmethaniden in Abhängigkeit von β.

Nitro(nitroso)cyanmethanidsalz	DSC-Experiment	β (°C/min)	T_p (°C)	E_a (kcal/mol) nach Ozawa[105]
$K[C(NO_2)(NO)CN]$	1	2	99.13	31.87 ±0.51
	2	5	106.85	
	3	10	112.43	
	4	15	116.73	
	5	20	118.77	
	6	30	123.00	
$[Me_4N][C(NO_2)(NO)CN]$	1	5	112.93	33.84 ±0.78
	2	10	118.54	
	3	15	122.46	
	4	20	124.64	
	5	30	128.47	
$Cs[C(NO_2)(NO)CN]$	1	5	118.60	34.46 ±0.68
	2	10	124.51	
	3	15	127.98	
	4	20	131.02	
	5	30	134.18	

Aus den sechs bzw. fünf Zersetzungspunkten T_p für jedes untersuchte Nitro(nitroso)cyanmethanid (Tabelle 50, vorherige Seite) kann man nach Ozawa[105] die Aktivierungsenergie E_a für die jeweilige Zersetzungsreaktion ermitteln. Für die Zersetzungsreaktionen von Kalium-, Cäsium- und Tetramethylammoniumnitro(nitroso)cyanmethanid erhielt man Aktivierungsenergien E_a von 31.87 (±0.51), 34.46 (±0.68) und 33.84 (±0.78) kcal/mol.

Um die Explosions- bzw. Zersetzungsgase der Nitro(nitroso)cyanmethanide untersuchen zu können, wurden mit Kaliumnitro(nitroso)cyanmethanid (KNtNCM) kombinierte MS- und IR-Pyrolyseexperimente durchgeführt (Abb. 82 und auf der nächsten Seite Abb. 84). Die einzigen gasförmigen Produkte, die hierbei beobachtet werden konnten, waren NC-CNO (m/z: 68), $(CN)_2$ (m/z: 52), N_2O / CO_2 (m/z: 44), NO (m/z: 30) und CO (m/z: 28).

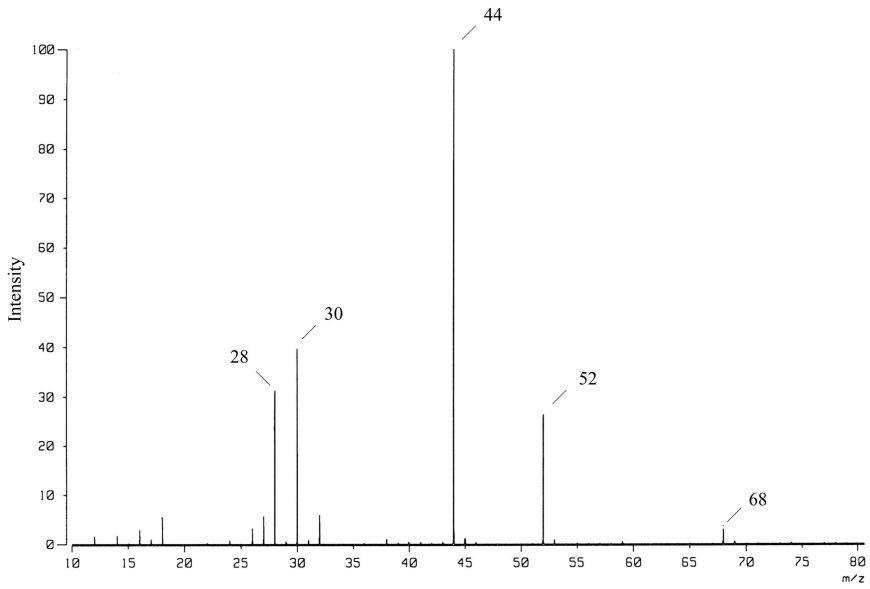


Abb. 82 Gas-Massenspektrum (EI^+, 70 eV) nach der Explosion von KNtNCM.

Bei den IR-Pyrolyseexperimenten, die in Aufheizintervallen von 4 °C durchgeführt wurden, konnte ein interessantes Merkmal der Alkalinitro(nitroso)cyanmethanidsalze (M'NtNCM) beobachtet werden: Die Freisetzung von Dicyan-*N*-oxid[112] (NC-CNO, siehe Abbildung 83) unter gleichzeitiger Bildung eines Alkalinitrits ($M'NO_2$) beim kontrollierten Erhitzen der Alkalinitro(nitroso)cyanmethanide sowohl in Lösung als auch im festen Aggregatzustand (z.B. festes KNtNCM: 78 °C < T < $T_{dec,onset}$ = 102 °C, vgl. Abbildung 84, nächste Seite).[113]

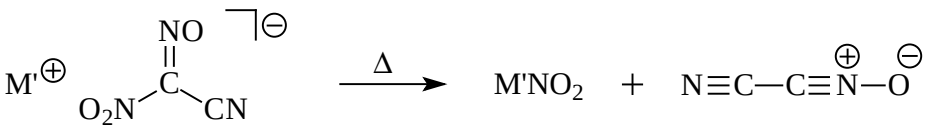


Abb. 83 Zersetzung von M'NtNCM (M' = Alkalimetall) bei kontrollierter Wärmezufuhr.

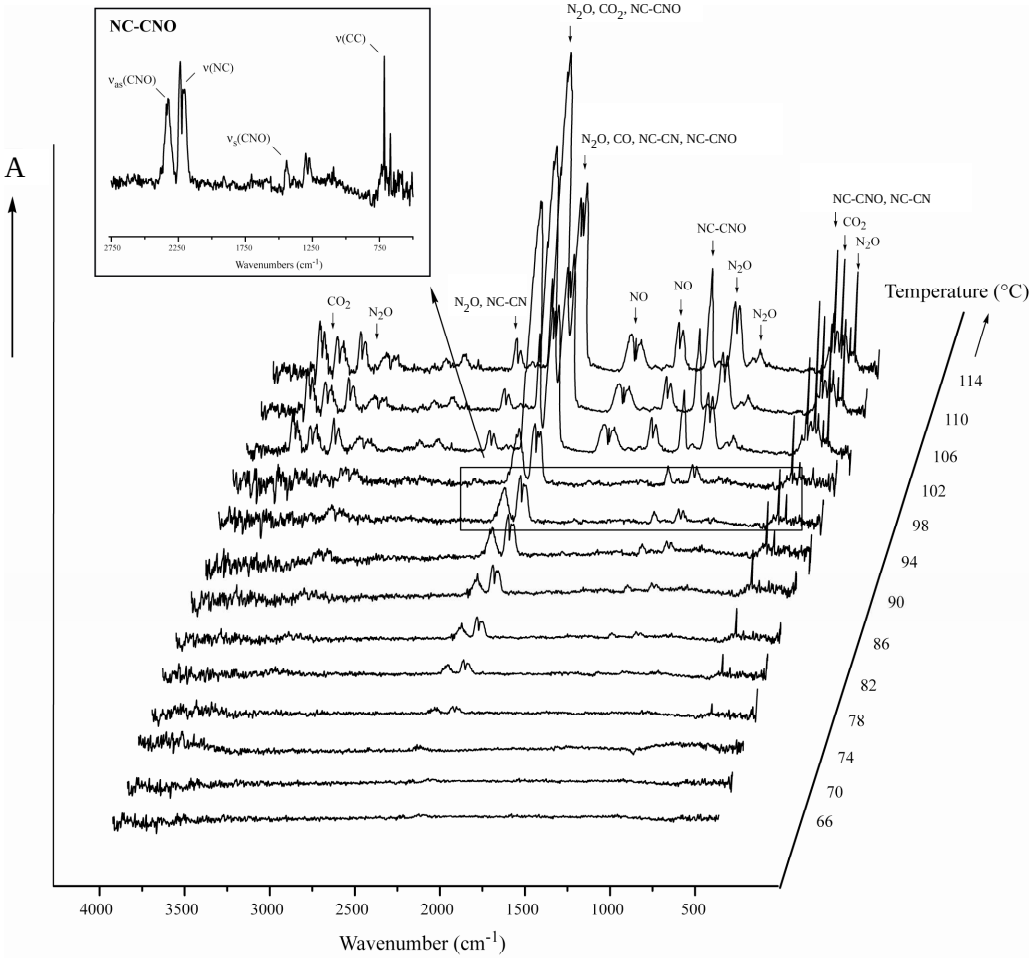


Abb. 84 IR-Pyrolyseexperimente mit festem Kaliumnitro(nitroso)cyanmethanid (KNtNCM) in Aufheizintervallen von 4 °C. IR-Spektren der KNtNCM-Zersetzungsgase bei den entsprechenden Pyrolysetemperaturen (A = IR-Absorption).

Die IR-Daten aller in den Pyrolyseexperimenten mit festem Kaliumnitro(nitroso)cyanmethanid beobachteten Zersetzungsgase sind zusammen mit der jeweiligen zum Vergleich herangezogenen Referenz in Tabelle 51 aufgelistet.

Tab. 51 IR-Daten der exp. beobachteten KNtNCM-Zersetzungsgase (cm^{-1}).

Spezies	Gas-IR-Daten	Referenz
CO	2179vs, 2114vs	[114]
NO	2207w, 2166w, 1901s, 1859s, 1830s, 1636s, 1615m, 1304m	[115]
CO_2	3716w, 3609w, 2326vs, 741m, 667vs	[114]
N_2O	3891w, 3480m, 2809w, 2591m, 2488m, 2457vs, 2217vs, 1890w, 1302vs, 1275vs, 1183m, 1155m, 694w, 588w	[116]
NC-CN	2662m, 2562m, 2158vs, 2092vw, 732s, 618w	[117]
NC-CNO	2328m, 2197/2187s, 1442s, 722s, 422w, 409w	[112c]

Neben ihrer Instabilität gegenüber der Zufuhr von Wärme zeigen die Alkali- und Ammoniumnitro(nitroso)cyanmethanide Empfindlichkeit bezüglich Hydrolyse und Oxidation. Sie zersetzen sich daher an der Luft langsam. Die Gleichungen 39 bis 43 sollen mögliche Zersetzungsreaktionen am Beispiel des Kaliumnitro(nitroso)cyanmethanids verdeutlichen.

$$K[C(NO_2)(NO)CN] + H_2O \rightarrow HON{=}C(NO_2)CN + KOH \qquad \textbf{Gleichung 39}$$

$$HON{=}C(NO_2)CN + H_2O \rightarrow HONH_2 + O{=}C(NO_2)CN \qquad \textbf{Gleichung 40}$$

$$O{=}C(NO_2)CN + H_2O \rightarrow HNO_2 + HCN + CO_2 \qquad \textbf{Gleichung 41}$$

$$HONH_2 + HNO_2 \rightarrow N_2O + 2\ H_2O \qquad \textbf{Gleichung 42}$$

$$K[C(NO_2)(NO)CN] + 1/2\ O_2 \rightarrow K[C(NO_2)_2CN] \qquad \textbf{Gleichung 43}$$

An wässrigen Kaliumnitro(nitroso)cyanmethanidlösungen konnte die Bildung von N_2O mit Hilfe von ^{14}N-NMR-Messungen beobachtet werden. Wegen ihrer Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff sollten Alkali- und Ammoniumnitro(nitroso)cyanmethanide unter trockenem Stickstoff aufbewahrt werden.

Die UV-Vis-Spektren der roten methanolischen Alkali- und Ammoniumnitro(nitroso)cyanmethanidlösungen zeigen bei 489 nm einen schwachen n/σ→π*-Übergang und bei 328 nm einen sehr starken charakteristischen π→π*-Übergang. Die Zuordnung der Übergänge erfolgte auf der Grundlage von TD-B3LYP-Rechnungen (Tabelle 52). Der schwache n/σ→π*-Übergang vom HOMO ins LUMO des Nitro(nitroso)cyanmethanidanions bewirkt die rote Farbe (Abbildung 85 auf der nächsten Seite). Das HOMO beschreibt ein freies Elektronenpaar, welches innerhalb der Anionenebene liegt. Die Analyse der Orbitalkoeffizienten, die das HOMO bilden, ergab die größten Koeffizienten für die Nitrosogruppe, so dass der Schluss gezogen werden kann, dass die Nitrosogruppe des Nitro(nitroso)cyanmethanidanions für die rote Farbe verantwortlich ist.

Tab. 52 Elektronische Übergänge des Nitro(nitroso)cyanmethanidanions.

Anregungsenergie (λ_{max} in nm) Experiment	Theorie[a]	eV	Oszillatorstärke	Angeregter Zustand	Grundzustand→Angeregter Zustand	Koeffizient	Übergang
489 [60][b]	582	2.13	F=0.0006	$^1A''$	29→30	0.6	n/σ→π*
-	320	3.88	F=0.0000	$^1A''$	29→31	0.6	n/σ→π*
-	310	4.00	F=0.0000	$^1A''$	27→30	0.6	n→π*
328 [11055][b]	291	4.26	F=0.2607	$^1A''$	28→30	0.6	π→π*
245 [5493][b]	260	4.78	F=0.0003	$^1A''$	25→30	0.7	n/σ→π*

[a] (*E*)-Konformer, Rechnung auf RB3LYP/aug-cc-pvTZ-Niveau unter Berücksichtigung von Effekten des Lösungsmittels Methanol; [b] Extinktionskoeffizient ε in $cm^{-2}mmol^{-1}$.

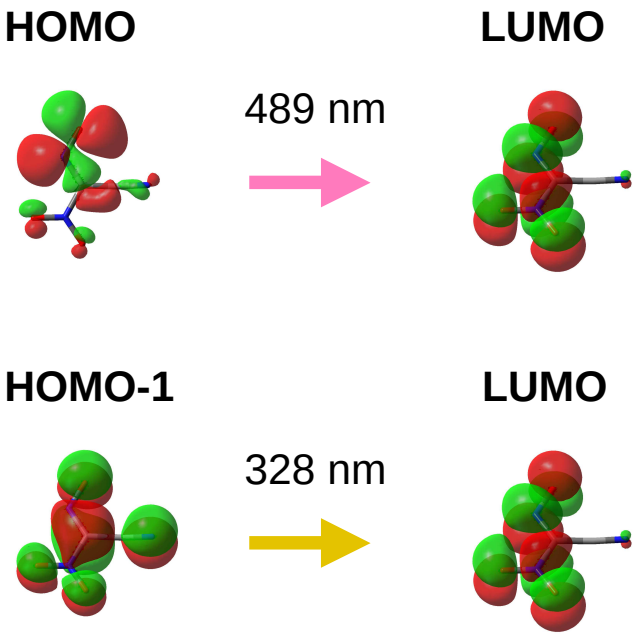


Abb. 85 Die beiden charakteristischen Übergänge des Nitro(nitroso)cyanmethanidanions.

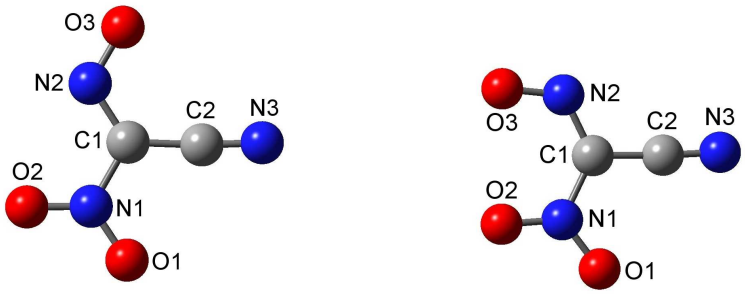
Während alle Lösungen der verschiedenen Alkalinitro(nitroso)cyanmethanide den gleichen intensiv roten Farbton besitzen, weisen die trockenen pulvrigen Alkalinitro(nitroso)cyanmethanide interessanterweise unterschiedliche Rottöne auf. Der rote Farbton der Alkalinitro(nitroso)cyanmethanidsalze ist umso dunkler, je schwerer das enthaltene Kation ist: Das Kaliumnitro(nitroso)cyanmethanid ist rosarot, während das Cäsiumsalz eine violette Farbe besitzt (vgl. Abbildung 86). Dieser Farbeffekt lässt sich wahrscheinlich auf starke Anion-Kation-Wechselwirkungen zurückführen, die eine geringfügige, aber sichtbare Änderung des HOMO-LUMO-Abstandes im Anion bewirken.

A **B**

Abb. 86 Kaliumnitro(nitroso)cyanmethanid **A**, Cäsiumnitro(nitroso)cyanmethanid **B**.

4.2.3.3 Struktur und Bindungsverhältnisse des Nitro(nitroso)cyanmethanidanions

Die genaue Untersuchung des Nitro(nitroso)cyanmethanidanions auf B3LYP/aug-cc-pvTZ-Niveau ergab zwei planare Konformere für das Ion: (i) Ein (*E*)-Konformer (wie in Abbildung 87 gezeigt, O3 in (*E*)-Stellung zu N1) und (ii) ein entsprechendes (*Z*)-Konformer.



(*E*) (*Z*)

Abb. 87 Berechnete Strukturen der zwei Nitro(nitroso)cyanmethanidanion-Konformere.

In Übereinstimmung mit dem Experiment (siehe Abschnitte 4.2.3.4 und 4.2.3.5) zeigt diese Untersuchung, dass das (*E*)-Konformer das energetisch günstigste, stabilste Konformer darstellt (Tabelle 53).

Tab. 53 Ber. rel. Energien der zwei Nitro(nitroso)cyanmethanidanion-Konformere (kcal/mol).

Konformer	B3LYP/6-31G(d,p)	B3LYP/aug-cc-pvDZ	B3LYP/aug-cc-pvTZ
(*E*)	0.0	0.0	0.0
(*Z*)	4.2	4.6	4.6

Da das planare C_s-symmetrische (*E*)-Konformer das energetisch günstigste Nitro(nitroso)cyanmethanidanion-Konformer darstellt, soll im Folgenden nur dieses näher betrachtet und untersucht werden.

Die auf dem B3LYP/aug-cc-pvTZ-Niveau berechneten Bindungslängen aller NO-Bindungen des (*E*)-Nitro(nitroso)cyanmethanidanions liegen mit 1.243 Å, 1.232 Å bzw. 1.251 Å (vgl. Tabelle 54, nächste Seite) zwischen den Werten, die man für eine NO-Doppel- und eine NO-Einfachbindung erwartet (Summe der Kovalenzradien[61]: 1.160 Å [NO-Doppelbindung] und 1.360 Å [NO-Einfachbindung]). Ebenso besitzt die C1-N1-, die C1-N2- sowie die C1-C2-Bindung partiellen Doppelbindungscharakter, da die auf dem B3LYP/aug-cc-pvTZ-Niveau für das (*E*)-Nitro(nitroso)cyanmethanidion berechneten Bindungslängen mit 1.422 Å, 1.346 Å bzw. 1.414 Å (Tab. 54) ebenfalls zwischen den Werten liegen, die man für eine CN-Doppel- und eine CN-Einfachbindung erwartet (Kovalenzradiensummen[61]: 1.270 Å [CN-Doppelbindung] und 1.470 Å [CN-Einfachbindung]) bzw. die man für eine CC-Doppel- und eine CC-Einfach-

bindung erwartet (Summe der Kovalenzradien[61]: 1.340 Å [CC-Doppelbindung] und 1.540 Å [CC-Einfachbindung]). Ein Vergleich der Bindungslängen der beiden CN-Bindungen zeigt allerdings, dass die C1-N2-Bindung deutlich kürzer als die C1-N1-Bindung ist. Dies lässt die Vermutung zu, dass entlang der C-$N_{Nitroso}$-O-Gruppe eine stärkere π-Wechselwirkung vorliegt als entlang der C-N_{Nitro}-O-Gruppen. Für die C2-N3-Bindung erhält man eine Bindungslänge von 1.156 Å, die relativ gut der Kovalenzradiensumme[61] von 1.150 Å für eine CN-Dreifachbindung entspricht.

In Tabelle 54 sind die auf B3LYP/aug-cc-pvTZ-Niveau berechneten Strukturdaten des (*E*)-Nitro(nitroso)cyanmethanidanion-Konformers den experimentell bestimmten Strukturparametern des Nitro(nitroso)cyanmethanidanions in Tetramethylammonium- und Kaliumnitro-(nitroso)cyanmethanid gegenübergestellt. Bei einem Vergleich der berechneten mit den experimentell bestimmten Strukturdaten des (*E*)-Nitro(nitroso)cyanmethanidanions zeigt sich eine relativ gute Übereinstimmung.

Tab 54 Ber. und exp. Strukturdaten des (*E*)-Nitro(nitroso)cyanmethanidanions.

Parameter	B3LYP/ aug-cc-pvTZ	Einkristallröntgenstrukturanalyse	
		$[Me_4N][C(NO_2)(NO)CN]$	$K[C(NO_2)(NO)CN]$
d(C1-N1)/Å	1.422	1.420(3)	1.419(3)
d(C1-N2)/Å	1.346	1.307(3)	1.322(3)
d(C1-C2)/Å	1.414	1.407(4)	1.422(5)
d(C2-N3)/Å	1.156	1.137(5)	1.138(4)
d(N1-O1)/Å	1.243	1.233(2)	1.234(3)
d(N1-O2)/Å	1.232	1.221(3)	1.236(4)
d(N2-O3)/Å	1.251	1.280(3)	1.273(3)
<(C1-C2-N3)/°	175.9	175.2(3)	173.2(3)
<(C1-N1-O1)/°	116.8	116.9(2)	117.5(2)
<(C1-N1-O2)/°	120.3	119.7(2)	119.7(2)
<(C1-N2-O3)/°	117.3	115.8(2)	115.6(2)
<(N1-C1-N2)/°	117.6	118.2(2)	117.3(2)
<(N1-C1-C2)/°	117.7	116.9(2)	117.7(2)
<(N2-C1-C2)/°	124.7	124.8(2)	124.9(2)

Die Planarität des (*E*)-Nitro(nitroso)cyanmethanidanions, zusammen mit dem, wenn auch größtenteils nur partiellen, Mehrfachbindungscharakter all seiner Bindungen, spricht für die Existenz einer über das gesamte Anion delokalisierten π-Bindung. Nach NBO- und Molekülorbital-Rechnungen auf B3LYP/aug-cc-pvTZ-Niveau liegt eine 10π-Elektronen-8-Zentrenbindung vor. Entsprechend der NBO-Analyse stellen in Abbildung 88 auf der nächsten Seite die Formeln **A** und **B** die energetisch günstigsten Resonanzstrukturen dar. Aus der Untersuchung der intramolekularen Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen[62] im NBO-Bild geht deutlich das Vor-

liegen eines stark delokalisierten 10π-Elektronensystems hervor, welches einer Resonanz zwischen den Lewis-Formeln **A** bis **G** in Abbildung 88 entspricht.

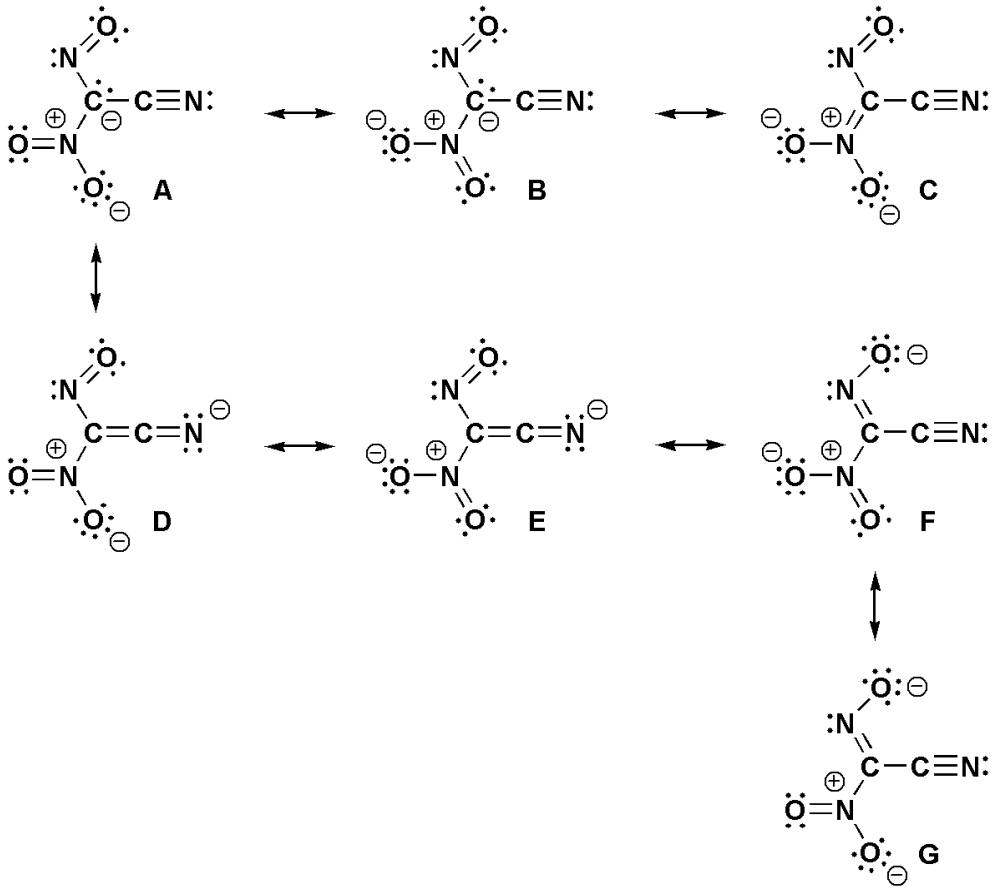


Abb. 88 Resonanzformeln des (*E*)-Nitro(nitroso)cyanmethanidanions.

Die in der NBO-Analyse errechnete NPA-Ladungsverteilung zeigt, dass die negative Ladung des (*E*)-Nitro(nitroso)cyanmethanidanions vor allem an den drei Sauerstoffatomen der Nitro- und der Nitrosogruppe sowie am terminalen Stickstoffatom der Cyangruppe lokalisiert ist (Abbildung 89).

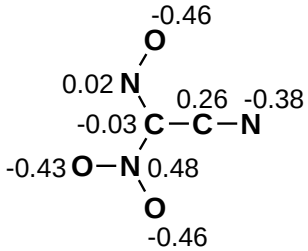


Abb. 89 NPA-Ladungsverteilung des (*E*)-Nitro(nitroso)cyanmethanidanions.

4.2.3.4 Kristallstruktur von Kaliumnitro(nitroso)cyanmethanid

Die Nitro(nitroso)cyanmethanide waren bis dato unbekannt. Strukturuntersuchungen an ihnen und speziell an Kaliumnitro(nitroso)cyanmethanid wurden daher bis jetzt auch nicht beschrieben. Geeignete Einkristalle von Kaliumnitro(nitroso)cyanmethanid erhielt man durch Umkristallisation aus Methanol. Kaliumnitro(nitroso)cyanmethanid kristallisiert in roten Blöcken in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Einheiten pro Elementarzelle (Tabelle 55).

Tab. 55 Kristalldaten Kaliumnitro(nitroso)cyanmethanid.

Formel	$C_2KN_3O_3$	μ, mm^{-1}	0.909
M	153.14	$\lambda_{MoK\alpha}$, Å	0.71073
Kristallsystem	monoklin	T, K	200
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	gemessene Reflexe	4842
a, Å	4.8112(3)	unabhängige Reflexe	1041
b, Å	7.5510(5)	R_{int}	0.053
c, Å	14.9095(10)	beobachtete Reflexe	804
α, °	90.00	$F(000)$	304
β, °	93.086(4)	R_1	0.0359
γ, °	90.00	wR_2	0.0787
V, $Å^3$	540.87(6)	GooF	1.07
Z	4	Anzahl Parameter	82
$\rho_{ber.}$, g/cm^3	1.881		

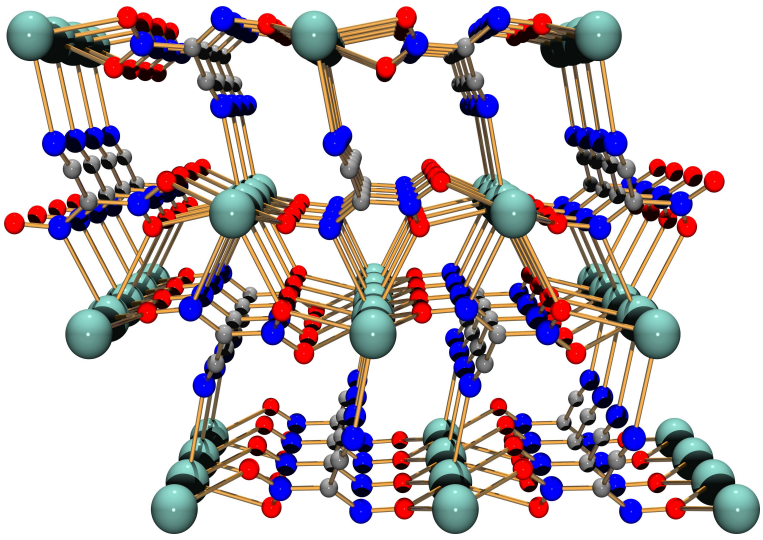


Abb. 90 Packungsdiagramm von Kaliumnitro(nitroso)cyanmethanid: Blick entlang a-Achse (Atome: C grau, N blau, O rot, K türkis).

Die Kristallstruktur besteht aus sich wiederholenden K[C(NO_2)(NO)CN]-Einheiten, die eine dreidimensionale Raumnetzstruktur bilden. Ein Blick entlang der a-Achse zeigt parallel zueinander gestapelte Ketten von Nitro(nitroso)cyanmethanidanionen und K-Kationen (Abb. 90).

Die experimentell bestimmten Bindungslängen und -winkel des Nitro(nitroso)cyanmethanid-anions in Kaliumnitro(nitroso)cyanmethanid (KNtNCM, siehe Tabelle 56) entsprechen alle relativ gut den jeweiligen von der Theorie für dieses Anion vorhergesagten Bindungslängen und -winkeln (Abschnitt 4.2.3.3).

Tab. 56 Ausgewählte gemessene Bindungslängen und -winkel von KNtNCM.

N1-C1	1.419(3) Å	O1-N1	1.234(3) Å	C1-C2	1.422(5) Å
N2-C1	1.322(3) Å	O2-N1	1.236(4) Å		
N3-C2	1.138(4) Å	O3-N2	1.273(3) Å		
N1-C1-N2	117.3(2) °	O1-N1-C1	117.5(2) °	C1-C2-N3	173.2(3) °
N1-C1-C2	117.7(2) °	O2-N1-C1	119.7(2) °		
N2-C1-C2	124.9(2) °	O3-N2-C1	115.6(2) °		

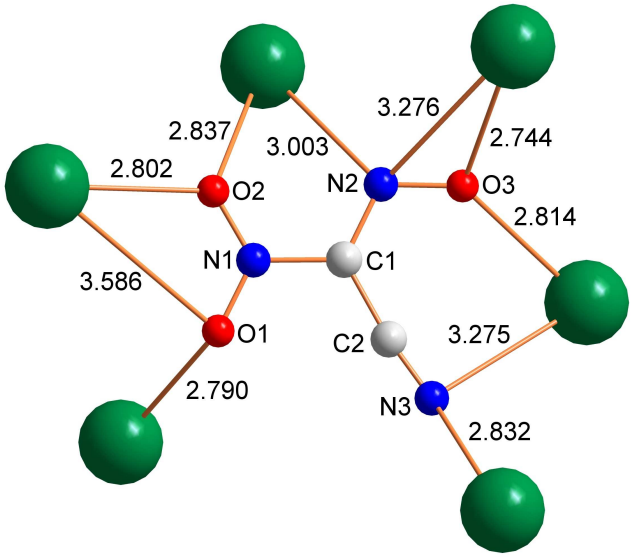


Abb. 91 Koordinationssphäre des Nitro(nitroso)cyanmethanidanions in Kaliumnitro(nitroso)-cyanmethanid, interionische Abstände in Å. Die Kaliumkationen sind grün dargestellt.

In Kaliumnitro(nitroso)cyanmethanid steht jedes Anion mit sechs Kationen in Wechselwirkung und umgekehrt (Abb. 91). Die beiden Sauerstoffatome der NO_2-Gruppe verknüpfen drei Kaliumkationen mit K-O-Abständen von 2.790(2) Å bis 3.586(2) Å, während das O-Atom der Nitrosogruppe an zwei Kaliumzentren gebunden ist (d(K-O) = 2.814(2) Å und 2.744(2) Å). Zusätzlich gibt es noch zwei weitere K-N-Wechselwirkungen des Stickstoffatoms der Nitrosogruppe (d(K-N) = 3.003(2) Å und 3.276(2) Å). Das Stickstoffatom der CN-Gruppe koordiniert zwei benachbarte Kaliumkationen mit K-N-Abständen von 2.832(2) Å und 3.275(3) Å. Insgesamt gibt es in Kaliumnitro(nitroso)cyanmethanid vier K-N- und sechs K-O-Wechselwirkungen (vgl. Abbildung 91), die zur Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerkes führen (siehe Abb. 90, vorherige Seite).

4.2.3.5 Kristallstruktur von Tetramethylammoniumnitro(nitroso)cyanmethanid

Die Kristallstruktur des Tetramethylammoniumnitro(nitroso)cyanmethanids ist wie die des Kaliumnitro(nitroso)cyanmethanids (Abschnitt 4.2.3.4) bisher nicht untersucht worden. Für eine Strukturuntersuchung geeignete Einkristalle von Tetramethylammoniumnitro(nitroso)cyanmethanid erhielt man durch Umkristallisation aus Methanol. Tetramethylammoniumnitro(nitroso)cyanmethanid kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (siehe Tabelle 57 und Abbildung 92).

Tab. 57 Kristalldaten Tetramethylammoniumnitro(nitroso)cyanmethanid.

Formel	$C_6H_{12}N_4O_3$	$\lambda_{MoK\alpha}$, Å	0.71073
M	188.19	*T*, K	200
Kristallsystem	orthorhombisch	gemessene Reflexe	8911
Raumgruppe	$P2_12_12_1$ (Nr. 19)	unabhängige Reflexe	1701
a, Å	7.8152(2)	R_{int}	0.051
b, Å	7.9263(3)	beobachtete Reflexe	1253
c, Å	15.6743(5)	*F*(000)	400
V, Å^3	970.95(5)	R_1	0.0406
Z	4	wR_2	0.0997
$\rho_{ber.}$, g/cm^3	1.287	GooF	1.06
μ, mm^{-1}	0.104	Anzahl Parameter	168

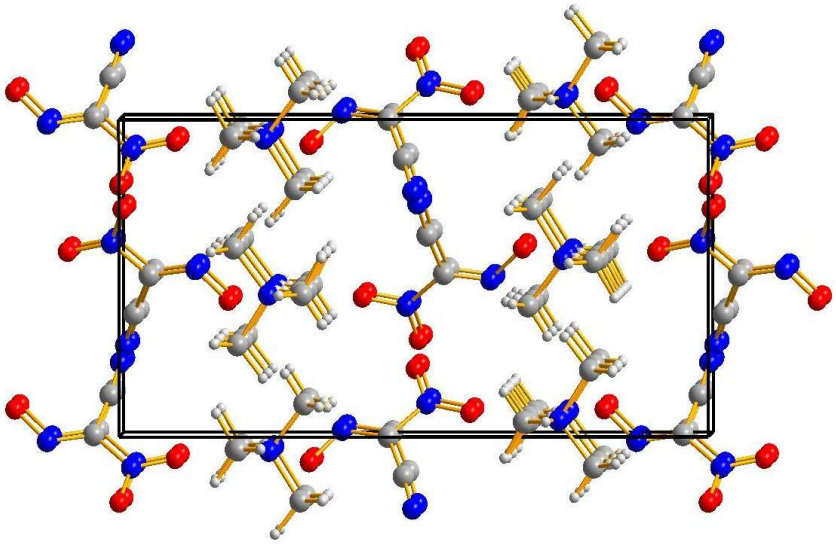


Abb. 92 Packungsdiagramm von Tetramethylammoniumnitro(nitroso)cyanmethanid: Blick entlang *c*-Achse (Atome: C grau, N blau, O rot, H weiß). Kasten markiert die Grenzen der Elementarzelle.

Die Kristallstruktur von Tetramethylammoniumnitro(nitroso)cyanmethanid besteht aus einem Raumgitter in dem sich die Tetramethylammoniumkationen und die Nitro(nitroso)cyanmetha-

nidanionen als isolierte Gitterbausteine abwechseln, da die interionischen Wechselwirkungen (siehe Abbildung 93) durch die nichtkoordinierenden Tetramethylammoniumkationen etwas geschwächt sind. Dennoch zeigen die Nitro(nitroso)cyanmethanidanionen (NtNCM-Anionen) eine parallele Anordnung im Kristall (vgl. Abbildung 92, vorherige Seite) und die interionischen Abstände in Tetramethylammoniumnitro(nitroso)cyanmethanid variieren in einem ähnlichen Bereich (2.2 Å bis 3.0 Å, vgl. Tabelle 58) wie die interionischen Abstände in Kaliumnitro(nitroso)cyanmethanid (2.7 Å bis 3.6 Å, siehe Abschnitt 4.2.3.4).

Tab. 58 Interionische Abstände in Tetramethylammonium-NtNCM in Å (vgl. Abb. 93).

		Wasserstoffatome der Tetramethylammoniumkationen											
		H3A	H3B	H3C	H4A	H4B	H4C	H5A	H5B	H5C	H6A	H6B	H6C
Atome der NtNCM-Anionen[a]	O1	-	2.964	-	-	-	-	2.992	-	2.808	2.767	-	2.935
	O2	-	2.704	-	-	-	-	2.994	-	-	-	-	2.946
	O3	2.565	-	-	-	2.449	-	-	-	2.378	2.219	2.949	-
	N2	2.798	2.860	-	-	2.489	-	-	2.910	-	-	-	-
	N3	-	-	2.972	2.768	-	2.769	-	-	-	-	-	-

[a] Zur Beschriftung der Atome vgl. Abb. 94 auf der nächsten Seite.

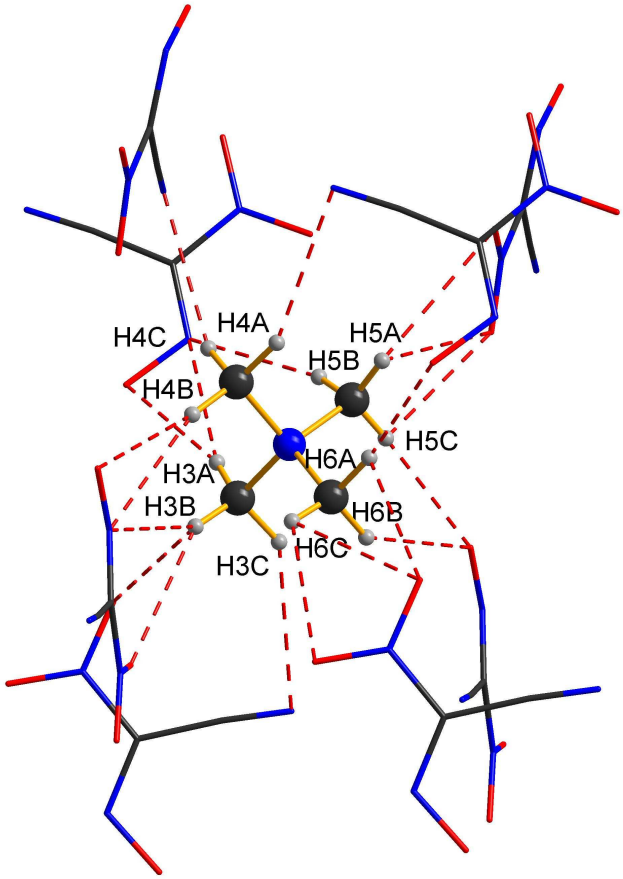


Abb. 93 Koordinationssphäre des Tetramethylammoniumkations in Tetramethylammoniumnitro(nitroso)cyanmethanid (Atome bzw. Atombereiche: H weiß, C schwarz, N blau, O rot; interionische Abstände, siehe Tabelle 58).

In Tetramethylammoniumnitro(nitroso)cyanmethanid steht jedes Kation mit acht Anionen in Wechselwirkung und umgekehrt. Insgesamt gibt es in Tetramethylammoniumnitro(nitroso)-cyanmethanid sieben H-N- und dreizehn H-O-Wechselwirkungen (siehe Abbildung 93 und Tabelle 58 auf der vorherigen Seite).

Wie in Kaliumnitro(nitroso)cyanmethanid (siehe Abschnitt 4.2.3.4) entsprechen alle experimentell bestimmten Bindungslängen und -winkel des Nitro(nitroso)cyanmethanidanions in Tetramethylammoniumnitro(nitroso)cyanmethanid (Tabelle 59) relativ gut den jeweiligen von der Theorie für dieses Anion vorhergesagten Bindungslängen und -winkeln (siehe Abschnitt 4.2.3.3).

Tab. 59 Ausgewählte gem. Bindungslängen und -winkel von Tetramethylammonium-NtNCM.

N1-C1	1.420(3) Å	O1-N1	1.233(2) Å	C1-C2	1.407(4) Å
N2-C1	1.307(3) Å	O2-N1	1.221(3) Å		
N3-C2	1.137(5) Å	O3-N2	1.280(3) Å		
N1-C1-N2	118.2(2) °	O1-N1-C1	116.9(2) °	C1-C2-N3	175.2(3) °
N1-C1-C2	116.9(2) °	O2-N1-C1	119.7(2) °		
N2-C1-C2	124.8(2) °	O3-N2-C1	115.8(2) °		

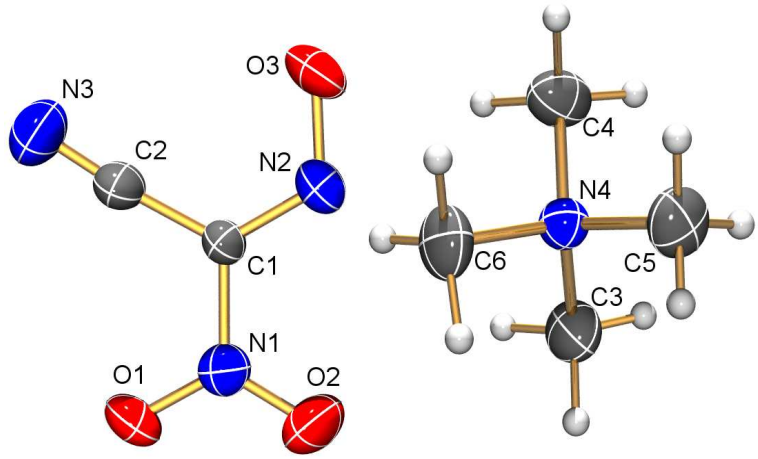


Abb. 94 ORTEP-Darstellung von Tetramethylammonium-NtNCM, die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % bei 200 K.

5 Ionische Flüssigkeiten

5.1 Einführung - Bisheriger Kenntnisstand

Unter Ionischen Flüssigkeiten versteht man im Allgemeinen Salze, die unterhalb von 100 °C im flüssigen Aggregatzustand vorliegen. Bereits 1914 wurde Ethylammoniumnitrat als erste Substanz beschrieben, die als Ionische Flüssigkeit aufgefasst werden kann.[118]

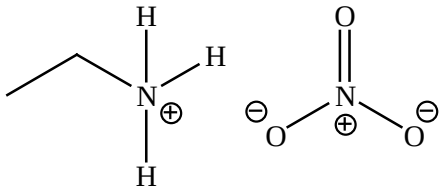


Abb. 95 Ethylammoniumnitrat.

Ende der 70er Jahre wurden solche Salze mit niedrigen Schmelzpunkten aufgrund ihrer elektrischen Leitfähigkeit auf ihre Eignung als Elektrolyten in Batterien untersucht.[119] Während Ionische Flüssigkeiten danach längere Zeit wenig Beachtung fanden, wurde die zweite Generation der Ionischen Flüssigkeiten (Salze mit unsymmetrischen 1,3-Dialkylimidazoliumkationen) durch P. Wasserscheid ab dem Jahr 2000 einem größeren Kreis von Wissenschaftlern nahe gebracht.[17]

Aufgrund ihrer Eigenschaften sind Ionische Flüssigkeiten in der heutigen Zeit Inhalt zahlreicher fächerübergreifender Forschungen. So ergibt sich aufgrund ihrer guten Lösungseigenschaften[17] kombiniert mit einem vernachlässigbaren Dampfdruck, hoher thermischer Stabilität und hoher Stabilität gegenüber Reduktion und Oxidation ein weites Anwendungsspektrum in der Analytik,[120] Synthese[121] und Verfahrenstechnik. Im Jahr 2004 gelang der BASF ein Durchbruch in diesem Forschungsgebiet mit der Einführung des Basilprozesses,[122] der es ermöglicht bei Reaktionen entstehenden Chlorwasserstoff effektiv abzufangen. Auch die Substitution konventioneller organischer Lösungsmittel wird erforscht.[123] Darüber hinaus weisen Ionische Flüssigkeiten eine gute elektrische Leitfähigkeit auf. Daher sind auch Anwendungen der Ionischen Flüssigkeiten in der Elektrochemie denkbar, wie zum Beispiel ihre Verwendung als Elektrolyten in Batterien,[124] Brennstoffzellen, Farbstoffsolarzellen[125] sowie in der Galvanotechnik, beispielsweise zur elektrolytischen Abscheidung unedler Metalle wie Titan und Aluminium.[126] Außerdem besitzen Ionische Flüssigkeiten eine hohe Wärmespeicherdichte. Die Ionischen Flüssigkeiten sind deshalb möglicherweise auch als Medien zum Wärmetransport und zur Wärmespeicherung geeignet, beispielsweise in solarthermischen Anlagen oder als Wärmepasten.[127]

5.2 Ergebnisse und Diskussion - Ionische Flüssigkeiten

5.2.1 Synthese von amidbasierenden Ionischen Flüssigkeiten

Die Ionischen Flüssigkeiten von amidbasierenden nichtlinearen Pseudohalogeniden können sehr leicht dargestellt werden, wenn man von den Kaliumsalzen dieser Pseudohalogenide ausgeht und diese in Methanol mit Imidazoliumtetrafluoroboratsalzen[17,128] (z.B. $BMI^+BF_4^-$) umsetzt (Abbildung 96). Die Reaktion des jeweiligen Kaliumsalzes, welches in Methanol gelöst ist, beispielsweise mit 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat ($EMI^+BF_4^-$)[128a] führt zu einem in Methanol löslichen 1-Ethyl-3-methylimidazoliumamid (EMI^+X^-), das von dem ausgefallenen Kaliumtetrafluoroborat KBF_4 abfiltriert werden kann. Eine spezielle Reinigungsmethode, welche das schrittweise Zugeben und Entfernen von absolutem Methanol, THF und Dichlormethan, das zwischenzeitliche Abfiltrieren der jeweils erhaltenen Lösung und die abschließende Entfernung von Lösemittelspuren im Hochvakuum beinhaltet, ist nötig, um reine Ionische Flüssigkeiten, zum Beispiel vom Typ EMI^+X^-, zu erhalten.

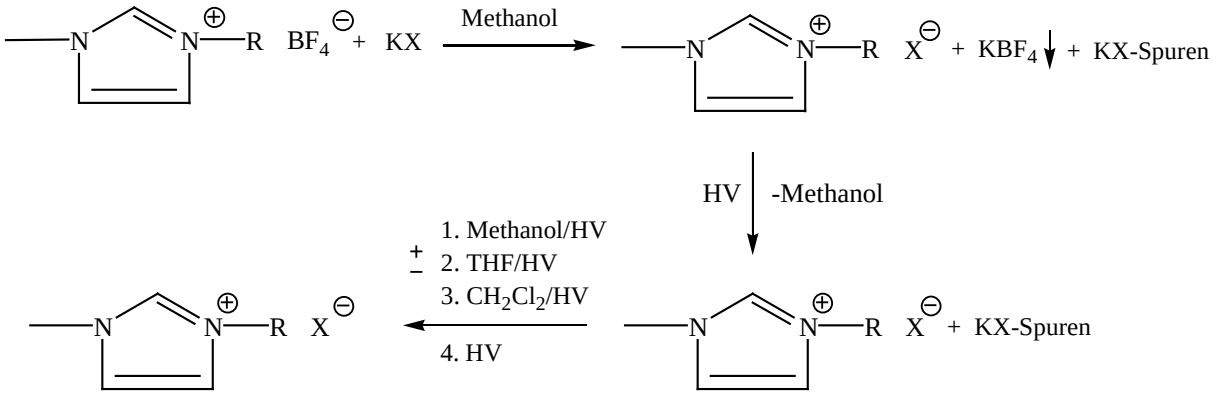


Abb. 96 Syntheseprozedur zur Isolierung von reinen Ionischen Flüssigkeiten von resonanzstabilisierten Amiden (R = Ethyl, *n*-Butyl, *n*-Hexyl; X = amidbasierendes Pseudohalogenid; HV = Hochvakuum; ± = Zugabe des jeweiligen absoluten Lösungsmittels und dessen anschließende Entfernung im HV).

5.2.2 Eigenschaften von amidbasierenden Ionischen Flüssigkeiten

Im Gegensatz zu den im trockenen Zustand meist brisanten Alkali-, Erdalkali- und Schwermetallsalzen des nichtlinearen Pseudohalogenids Nitrocyanamid $[N(NO_2)CN]^-$ (vgl. Abschnitt 3.2.7.2 und Literatur[50,54,55]) sind die Ionischen Flüssigkeiten dieses Amids, welche ein großes organisches Kation enthalten, weder hitze- noch stoßempfindlich. Sie können daher in größeren Mengen hergestellt und gelagert werden. Trotzdem kann dieser Typ von Ionischer Flüs-

sigkeit als „energetische Ionische Flüssigkeit“ bezeichnet werden, wenn das thermodynamisch instabile Nitrocyanamidanion nur von einem großen organischen Kation, wie beispielsweise dem EMI^+-, BMI^+- oder HMI^+-Kation, kinetisch stabilisiert wird.[129]

Alle amidbasierenden Ionischen Flüssigkeiten dieser Arbeit sind stark hygroskopisch und ziehen deshalb sofort Feuchtigkeit an, sobald sie an Luft gelangen. Im Vergleich mit den Alkalisalzen nichtlinearer amidbasierender Pseudohalogenide verhalten sich amidbasierende Ionische Flüssigkeiten ähnlich wie die Lithiumsalze, die in der Regel wesentlich hygroskopischer als die schwereren Alkalisalze von Natrium bis Cäsium sind (siehe Abschnitte 3.2.5.1, 3.2.7.2 und Literatur[54]).

Die Zersetzungstemperaturen der hier besprochenen amidbasierenden Ionischen Flüssigkeiten variieren in Abhängigkeit von der jeweiligen Ionenpaarung in einem relativ kleinen Bereich von 213 °C [EMI^+DFA^-] bis 246 °C [HMI^+DCA^-] (siehe Tabelle 60 auf der nächsten Seite). Wie man aus Tabelle 60 ersehen kann, sind die Ionischen Flüssigkeiten der CHO- bzw. NO_2-substituierten Amide weniger stabil als die dicyanamidbasierenden Ionischen Flüssigkeiten. Tabelle 60 zeigt aber auch, dass sich die Stabilität der amidbasierenden Ionischen Flüssigkeiten in Abhängigkeit vom Kation in der Reihe $EMI^+X^- < BMI^+X^- < HMI^+X^-$ erhöht.

Des Weiteren zersetzen sich die CHO-substituierten Amide, sowohl Ionische Flüssigkeiten als auch Alkalisalze (siehe Abschnitte 3.2.2.1 und 3.2.3.2), an Luft langsam. Zu erwarten ist Zersetzung durch Hydrolyse entsprechend folgender Gleichungen.

$$[N(CHO)_2]^- + H_2O \rightarrow [HCO_2]^- + H_2NCHO \qquad \textbf{Gleichung 44}$$

$$[N(CHO)CN]^- + H_2O \rightarrow [HCO_2]^- + H_2NCN \qquad \textbf{Gleichung 45}$$

Darüber hinaus wurde beobachtet, dass sich die Ionischen Flüssigkeiten, die auf dem Diformylamidanion basieren, nach der Darstellung bei entsprechender Lagerung langsam, bei Aufbewahrung bei Raumtemperatur schneller, braunrot färben. Die Ionischen Flüssigkeiten, die auf dem Diformylamidanion basieren, sollten daher unter trockenem Stickstoff und bei Temperaturen unter –5 °C gelagert werden. Für alle anderen amidbasierenden Ionischen Flüssigkeiten dieser Arbeit, die auch nach längerer Aufbewahrung bei Raumtemperatur farblos bleiben, sollte die Lagerung unter trockenem Stickstoff ausreichen.

Die experimentell bestimmten Schmelzpunkte variieren zwischen –48 °C [HMI^+DCA^-] und 32 °C [BMI^+FCA^-] (vgl. Tabelle 60), die HMI-Salze besitzen immer die niedrigsten Schmelzpunkte. Es kann angenommen werden, dass sowohl die Anzahl und Stärke der interionischen Wechselwirkungen (Coulomb und Wasserstoffbrücken) wie auch die Größe der beteiligten Ionen für die große Spannweite der erhaltenen Schmelzpunkte verantwortlich ist.

Im Rahmen dieser Arbeit ist es nicht gelungen, eine der hier besprochenen amidbasierenden Ionischen Flüssigkeiten zu kristallisieren. Beim Erstarren bildet sich nur eine glasartige Masse, ein bei Ionischen Flüssigkeiten bekanntes Phänomen.[130]

Tab. 60 Eigenschaften von amidbasierenden Ionischen Flüssigkeiten [RMI^+X^-] (R = Alkylrest: E = Ethyl, B = *n*-Butyl, H = *n*-Hexyl; MI = methylimidazolium; X = resonanzstabilisiertes Amid).

Amid	R	M (g mol^{-1})	T_m/T_g (°C)[a]	T_{dec} (°C)[b]
DCA[131]	Ethyl[131]	177.21	–12[131]	240[131]
DFA	Ethyl	183.21	–18	213
FCA	Ethyl	180.21	–5	218
NtCA	Ethyl	197.20	27	225
DCA[132]	*n*-Butyl[132]	205.26	–29[132]	240[132]
DFA	*n*-Butyl	211.26	–26	221
FCA	*n*-Butyl	208.26	32	227
NtCA	*n*-Butyl	225.25	–6	234
DCA	*n*-Hexyl	233.32	–48	246
DFA	*n*-Hexyl	239.32	–41	228
FCA	*n*-Hexyl	236.32	–15	231
NtCA	*n*-Hexyl	253.31	–38	239

[a] T_m = Schmelzpunkt, T_g = Temperatur des Phasenübergangs; [b] T_{dec} = Zersetzungstemperatur (onset).

Anhand der charakteristischen Signale bestimmter Gruppen, wie [CHO (CH, 2700 - 3000 cm^{-1}; CO, 1550 - 1800 cm^{-1}), NO_2 (1400 - 1580 cm^{-1}), NN (1250 - 1270 cm^{-1}) und CN (2100 - 2250 cm^{-1})] sind die Amide vom Typ $[NR^1R^2]^-$ ($R^{1,2}$ = CHO, NO_2, CN) mit der Raman- und IR-Spektroskopie leicht nachzuweisen (vgl. Tabelle 61 auf der nächsten Seite).

Wie erwartet ist die ^{14}N-Verschiebung der zentralen N-Atome der Amide stark abhängig von dem Substitutionsmuster. Das Resonanzsignal der Amid-N-Atome, die mit einer (zwei) CN-Gruppe(n) verbunden sind, ist immer bei einem kleineren $\delta(^{14}N)$-Wert beobachtet worden als das Resonanzsignal der Amid-N-Atome, welche mit einer (zwei) NO_2- oder CHO-Gruppe(n) in Verbindung stehen. Darin spiegelt sich eine stärkere Entschirmung letzterer ^{14}N-Kerne wider (DCA: $\delta(^{14}N)$ = –368, FCA: $\delta(^{14}N)$ = –245, NtCA: $\delta(^{14}N)$ = –165, DFA: $\delta(^{14}N)$ = –128 ppm). Dies steht im Einklang mit einer kleineren negativen Partialladung am Amid-N-Atom, welches mit einer (zwei) NO_2- oder CHO-Gruppe(n) in Verbindung steht, da diese funktionellen Gruppen einen stärkeren –M-Effekt auf das freie Elektronenpaar am Amid-N-Atom ausüben als die CN-Gruppe.

Die ^{13}C-NMR-Daten können ebenfalls dazu herangezogen werden, um zwischen CHO- und CN-Gruppen zu unterscheiden (CHO: $\delta(^{13}C)$ = 182 - 172; CN: $\delta(^{13}C)$ = 124 - 116 ppm; siehe Tabelle 61).

Tab. 61 Spektroskopische Daten von amidbasierenden Ionischen Flüssigkeiten [RMI^+X^-] (R = Alkylrest: E = Ethyl, B = *n*-Butyl, H = *n*-Hexyl; MI = methylimidazolium; X = resonanzstabilisiertes Amid).

Amid	R	Raman (cm^{-1})[a]	IR (cm^{-1})[a]	$\delta(^{13}C)$ (ppm)[b]	$\delta(^{14}N)$ (ppm)[b]	$\delta(^{1}H)$ (ppm)[b]
DFA	Ethyl	ν_{CH} 2860, ν_{CO} 1682, 1575	ν_{CH} 2863, ν_{CO} 1696, 1554	N-CHO, 181.3	N-CHO, –128	N-CHO, 8.95
DFA	*n*-Butyl	ν_{CH} 2875, ν_{CO} 1687, 1569	ν_{CH} 2876, ν_{CO} 1696, 1561	N-CHO, 181.3	N-CHO, –128	N-CHO, 8.95
DFA	*n*-Hexyl	ν_{CH} 2858, ν_{CO} 1683, 1566	ν_{CH} 2860, ν_{CO} 1697, 1558	N-CHO, 181.3	N-CHO, –128	N-CHO, 8.95
FCA	Ethyl	ν_{CH} 2859, ν_{CN} 2142, ν_{CO} 1570	ν_{CH} 2861, ν_{CN} 2148, ν_{CO} 1565	N-CHO, 172.9 N-CN, 123.4	N-CN, –190 N-CHO, –245	N-CHO, 8.49
FCA	*n*-Butyl	ν_{CH} 2867, ν_{CN} 2145, ν_{CO} 1566	ν_{CH} 2873, ν_{CN} 2150, ν_{CO} 1571	N-CHO, 172.9 N-CN, 123.4	N-CN, –190 N-CHO, –245	N-CHO, 8.49
FCA	*n*-Hexyl	ν_{CH} 2862, ν_{CN} 2156, ν_{CO} 1576	ν_{CH} 2859, ν_{CN} 2147, ν_{CO} 1584	N-CHO, 172.9 N-CN, 123.4	N-CN, –190 N-CHO, –245	N-CHO, 8.49
NtCA	Ethyl	ν_{CN} 2171, ν_{NO} 1570, 1426, ν_{NN} 1259	ν_{CN} 2168, ν_{NO} 1572, 1424, ν_{NN} 1258	N-CN, 116.7	N-NO_2, –2 N-NO_2, –165 N-CN, –178	-
NtCA	*n*-Butyl	ν_{CN} 2172, ν_{NO} 1566, 1418, ν_{NN} 1265	ν_{CN} 2169, ν_{NO} 1572, 1425, ν_{NN} 1260	N-CN, 116.7	N-NO_2, –2 N-NO_2, –165 N-CN, –178	-
NtCA	*n*-Hexyl	ν_{CN} 2171, ν_{NO} 1569, 1417, ν_{NN} 1261	ν_{CN} 2168, ν_{NO} 1571, 1424, ν_{NN} 1259	N-CN, 116.7	N-NO_2, –2 N-NO_2, –165 N-CN, –178	-
DCA	*n*-Hexyl	ν_{CN} 2192, 2135	ν_{CN} 2228, 2125	N-CN, 118.9	N-CN, –229 N-CN, –368	-

[a] Nur charakteristische Schwingungen der Amide sind aufgeführt; [b] nur charakteristische Verschiebungen δ der Amide sind aufgeführt.[133]

5.2.3 Synthese von methanidbasierenden Ionischen Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten von resonanzstabilisierten Methaniden können am einfachsten synthetisiert werden, wenn man von ihren Alkalisalzen ausgeht und die in Wasser nahezu unlöslichen Silbersalze AgX (X = Methanid) darstellt. Die Umsetzung des jeweiligen Silbersalzes AgX (siehe Abbildung 97 auf der nächsten Seite), welches in einer 2 N NH_3(aq.)-Lösung gelöst ist, zum Beispiel mit 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid (EMI^+Br^-)[17] führt zu einem

in Wasser löslichen 1-Ethyl-3-methylimidazoliummethanid (EMI^+X^-), das von dem ausgefallenen Silberbromidniederschlag abfiltriert werden kann. Ein spezielles Reinigungs- und Trocknungsverfahren, welches das schrittweise Zugeben und Entfernen von absolutem Methanol, THF und Dichlormethan, das zwischenzeitliche Abfiltrieren der jeweils erhaltenen Lösung und die darauffolgende Entfernung von Lösemittelspuren im Hochvakuum beinhaltet, ist nötig, um reine methanidbasierende Ionische Flüssigkeiten zu erhalten.

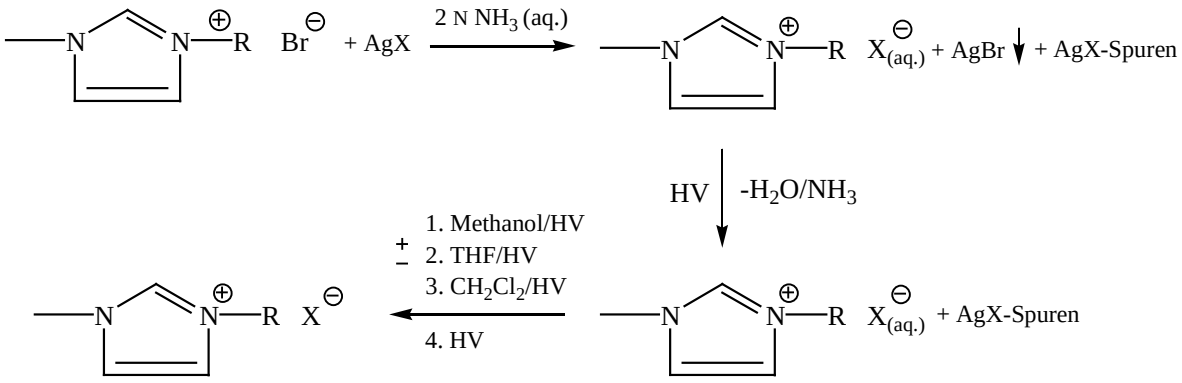


Abb. 97 Syntheseprozedur zur Isolierung von reinen Ionischen Flüssigkeiten von resonanzstabilisierten Methaniden (R = Ethyl, *n*-Butyl; X = Methanid; HV = Hochvakuum; ± = Zugabe des jeweiligen Lösungsmittels und dessen anschließende Entfernung im HV).

Ein anderer Syntheseweg wurde bei den NtNCM-basierenden Ionischen Flüssigkeiten eingeschlagen, da das Silbernitro(nitroso)cyanmethanid AgNtNCM sehr gut in Wasser löslich ist. Aus diesem Grund setzt man KNtNCM mit Silbernitrat in einer 1:1-Mischung aus Methanol und Ethanol um und erhält eine Lösung von AgNtNCM und Kaliumnitrat als Niederschlag. Anschließend gibt man die Silbernitro(nitroso)cyanmethanidlösung entweder zu einer THF-Lösung von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid (EMI^+Br^-) oder 1-*n*-Butyl-3-methylimidazoliumbromid (BMI^+Br^-) und erhält die Lösung von der jeweiligen Ionischen Flüssigkeit, EMI^+NtNCM^- bzw. BMI^+NtNCM^-, welche vom Silberbromidniederschlag abfiltriert werden kann. Es wird wieder das oben beschriebene Reinigungs- und Trocknungsverfahren benötigt, um die reinen NtNCM-basierenden Ionischen Flüssigkeiten zu isolieren.

Eine alternative Möglichkeit zur Synthese Ionischer Flüssigkeiten von Methaniden, bei der man die explosiven Silbersalze (mit Ausnahme von AgTCM) umgeht, beinhaltet wie bei der Synthese von amidbasierenden Ionischen Flüssigkeiten (vgl. Abschnitt 5.2.1) die Verwendung von Imidazoliumtetrafluoroboratsalzen[17,128] (z.B. $EMI^+BF_4^-$). Da Kaliumtetrafluoroborat in Methanol/Wasser-Mischungen nahezu unlöslich ist, führt die Reaktion von Kaliummethaniden mit Imidazoliumtetrafluoroboratsalzen zur Bildung von Lösungen von Imidazoliumme-

thaniden (z.B. EMI^+X^-) in Methanol/Wasser-Mischungen, welche vom Kaliumtetrafluoroboratniederschlag abfiltriert werden können. Zur Isolierung von den reinen Ionischen Flüssigkeiten wird wiederum das oben angesprochene Reinigungs- und Trocknungsverfahren benötigt.

5.2.4 Eigenschaften von methanidbasierenden Ionischen Flüssigkeiten

Im Gegensatz zu den meist brisanten Alkali- und Silbersalzen der NO- und/oder NO_2-substituierten Methanide (siehe Abschnitte 4.2.1.2, 4.2.2.2, 4.2.3.2 und Literatur[134]) sind die Ionischen Flüssigkeiten dieser Methanide, welche ein großes organisches Kation enthalten, weder hitze- noch stoßempfindlich. Sie können daher in größeren Mengen hergestellt und gelagert werden. Nichtsdestotrotz können diese Ionischen Flüssigkeiten, in Analogie zu den nitrocyanamidbasierenden Ionischen Flüssigkeiten (vgl. Abschnitt 5.2.2), als „energetische Ionische Flüssigkeiten“ bezeichnet werden, wenn das thermodynamisch instabile Methanidanion nur von einem großen organischen Kation, wie beispielsweise dem EMI^+- oder BMI^+-Kation, kinetisch stabilisiert wird.[129]

Die Zersetzungstemperatur der methanidbasierenden Ionischen Flüssigkeiten variiert hauptsächlich in Abhängigkeit vom Anion in dem Bereich von 52 °C [EMI^+NtNCM^-] bis 270 °C [BMI^+TCM^-] (vgl. Tabelle 62 auf der nächsten Seite).[135] Wie erwartet sind die Ionischen Flüssigkeiten der NO- und/oder NO_2-substituierten Methanide weniger stabil als die Ionischen Flüssigkeiten, die auf dem Tricyanmethanidanion basieren.

Des Weiteren zersetzen sich die Ionischen Flüssigkeiten, die auf NO-substituierten Methaniden basieren, wie die entsprechenden Alkalisalze (siehe Abschnitte 4.2.1.2 und 4.2.3.2) an Luft langsam. Zu erwarten sind verschiedene Zersetzungswege, wie z.B. Oxidation oder Hydrolyse entsprechend folgender Gleichungen.

$$[HC(NO)_2]^- + 1/2\ O_2 \rightarrow [HC(NO)NO_2]^- \rightarrow [NO_2]^- + HCNO \qquad \textbf{Gleichung 46}$$

$$[HC(NO)_2]^- + H_2O \rightarrow HC(NO)NOH + [OH]^- \qquad \textbf{Gleichung 47}$$

$$2\ HC(NO)NOH \rightarrow [HC(NO)NOH]_2 \rightarrow 2\ HCNO + H_2O + N_2O \qquad \textbf{Gleichung 48}$$

Experimentell wurde beobachtet, dass Feuchtigkeitsspuren zur Bildung von N_2O führen. Die Zersetzung der freien Methylnitrosolsäure HC(NO)NOH verläuft unter Bildung ihres Dimers. Von vielen Nitrosoverbindungen ist auch das jeweilige Dimer bekannt.[106]

Außerdem sind die methanidbasierenden Ionischen Flüssigkeiten stark hygroskopisch und ziehen deshalb sofort Feuchtigkeit an, sobald sie an Luft gelangen. In der Reihe der Alkali-

methanide sind es meist die Lithium- und Natriumsalze, die stärker hygroskopisch und sehr viel weniger stabil sind als die schwereren Alkalisalze von Kalium und Cäsium.[134b,c] Die methanidbasierenden Ionischen Flüssigkeiten sollten daher alle unter trockenem Stickstoff und die nitrosomethanidbasierenden Ionischen Flüssigkeiten darüber hinaus bei Temperaturen unter –5 °C aufbewahrt werden.

Die experimentell bestimmten Schmelzpunkte variieren zwischen –48 °C [BMI^+TCM^-] und 48 °C [EMI^+DNtM^-] (vgl. Tabelle 62), die BMI-Salze besitzen immer die niedrigsten Schmelzpunkte. Es kann angenommen werden, dass sowohl die Anzahl und Stärke der interionischen Wechselwirkungen (Coulomb und Wasserstoffbrücken) als auch die Größe der beteiligten Ionen für die große Spannbreite der erhaltenden Schmelzpunkte verantwortlich ist.

Tab. 62 Eigenschaften von methanidbasierenden Ionischen Flüssigkeiten [RMI^+X^-] (R = Alkylrest: E = Ethyl, B = *n*-Butyl; MI = methylimidazolium; X = resonanzstabilisiertes Methanid).

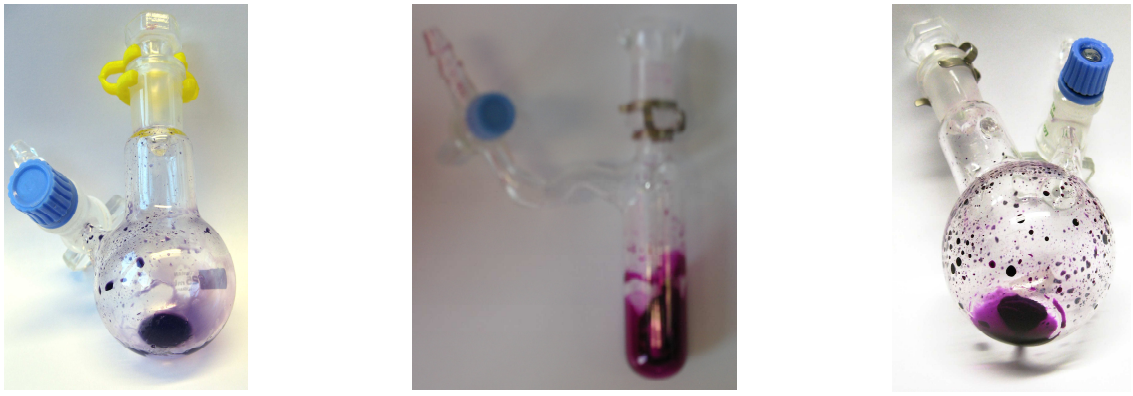
Methanid	R	M (g mol^{-1})	T_m/T_g (°C)[a]	T_{dec} (°C)[a]	λ_{max} (nm)[b]	Farbe
TCM[131a]	Ethyl[131a]	201.2	–11[131a]	240[131a]	211	farblos[131a]
TCM	*n*-Butyl	229.3	–48	270	211	farblos
NtCM	Ethyl	196.2	5	210	364	braun
DNtM	Ethyl	216.2	48	186	403	gelborange
DNM	Ethyl	184.2	–6	180	679	blauviolett
NtNCM	Ethyl	225.2	35	52	489	rosarot
NtNCM	*n*-Butyl	253.3	–4	65	489	rotviolett

[a] T_m = Schmelzpunkt, T_g = Temperatur des Phasenübergangs, T_{dec} = Zersetzungstemperatur (onset);
[b] UV-Vis in wässriger Lösung.

Die Ionischen Flüssigkeiten der Nitrosomethanide sind stark farbig (NtNCM: rosarot bis rotviolett, DNM: blauviolett), während die der Nitromethanide (DNtM/NtCM) gelb/braun gefärbt sind und die des Tricyanmethanids farblos sind (siehe Tabelle 62 oben und Abb. 98 auf der nächsten Seite). Die UV-Vis-Spektren zeigen einen sehr starken $\pi\rightarrow\pi^*$-Übergang unter 300 nm im nicht sichtbaren Bereich. Die Farben werden jedoch von schwachen elektronischen $n\rightarrow\pi^*$-HOMO-LUMO-Übergängen im Anion hervorgerufen, wobei das HOMO ein *lone pair* beschreibt, das in der Anionenebene liegt. Eine nähere Betrachtung der Orbitalkoeffizienten aus denen sich das HOMO in Nitrosomethanidanionen zusammensetzt zeigt, dass die Nitrosogruppe(n) den (die) größten Koeffizienten trägt (tragen); daraus kann man den Schluss ziehen, dass die Nitrosogruppe(n) in den NO-substituierten Methaniden für die Farbe verantwortlich ist (sind).[134b,c;136] Man rufe sich auch in Erinnerung, dass monomere neutrale Nitrosoverbindungen gewöhnlich stark farbig sind, dagegen Nitroverbindungen und Nitrile

gewöhnlich nahezu farblos sind. Es kann daher angenommen werden, dass in den gemischt substituierten Methaniden die Farbe „dominiert“ wird von der NO- > NO_2- > CN-Gruppe. Darüber hinaus zeigen die lösemittelfreien nitro(nitroso)cyanmethanidbasierenden Ionischen Flüssigkeiten einen ähnlichen Farbeffekt wie die Alkalinitro(nitroso)cyanmethanidsalze (vgl. Abschnitt 4.2.3.2), sie werden mit steigender Masse des Kations ebenfalls dunkler (siehe Abbildungen 98E und 98F). Wie bei den Alkalinitro(nitroso)cyanmethaniden beruht dieser Effekt wahrscheinlich auf relativ starken Anion-Kation-Wechselwirkungen und einer daraus resultierenden geringfügigen, aber sichtbaren Änderung des HOMO-LUMO-Abstandes im Anion.

A **B** **C**



D **E** **F**

Abb. 98 Ionische Flüssigkeiten basierend auf Methaniden: **A** BMI^+TCM^-, **B** EMI^+NtCM^-, **C** EMI^+DNtM^-, **D** EMI^+DNM^-, **E** EMI^+NtNCM^- und **F** BMI^+NtNCM^-.

Im Rahmen dieser Arbeit ist es nicht gelungen, eine der oben diskutierten Ionischen Flüssigkeiten ohne die Zuhilfenahme eines Lösemittels zu kristallisieren. Beim Erstarren bildet sich nur eine glasartige Masse, ein bei Ionischen Flüssigkeiten bekanntes Phänomen.[130] Allerdings kann man durch Aufbewahren gesättigter Lösungen methanidbasierender Ionischer

Flüssigkeiten (z.B. in Ethanol) bei niedrigen Temperaturen Kristalle erhalten, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet sind (vgl. Abschnitt 5.2.5).

Anhand der charakteristischen Signale bestimmter Gruppen, wie [NO (1200 - 1600 cm^{-1}), NO_2 (1230 - 1580 cm^{-1}) und CN (2100 - 2290 cm^{-1})] sind die Methanidanionen vom Typ $[CR^1R^2R^3]^-$ ($R^{1,2,3}$ = H, NO_2, NO, CN) mit der Raman-Spektroskopie leicht nachzuweisen. Interessanterweise steigt die Wellenzahl der charakteristischen Gruppen mit dem Substitutionsgrad (Tabelle 63).

Wie erwartet ist der Wert von $\delta(^{13}C)$ der Methanid-C-Atome stark abhängig von dem Substitutionsmuster. Das Resonanzsignal der Methanid-C-Atome, die nur/auch mit einer (mehreren) CN-Gruppe(n) verbunden sind, ist immer bei einem kleineren $\delta(^{13}C)$-Wert beobachtet worden, als das Resonanzsignal der Methanid-C-Atome, welche nur/auch mit einer (mehreren) NO_2- und/ oder NO-Gruppe(n) in Verbindung stehen. Dies spiegelt eine stärkere Entschirmung letzterer ^{13}C-Kerne wider (TCM: $\delta(^{13}C)$ = 5.1, NtCM: $\delta(^{13}C)$ = 80.5, NtNCM: $\delta(^{13}C)$ = 149.6 ppm). Im Einklang steht dies mit einer kleineren negativen Partialladung am Methanid-C-Atom, welches nur/auch mit einer (mehreren) NO_2- und/oder NO-Gruppe(n) in Verbindung steht, da diese funktionellen Gruppen einen stärkeren –M-Effekt auf das freie Elektronenpaar am Methanid-C-Atom ausüben als die CN-Gruppe.

Tab. 63 Spektroskopische Daten von methanidbasierenden Ionischen Flüssigkeiten $[RMI^+X^-]$ (R = Alkylrest: E = Ethyl, B = *n*-Butyl; MI = methylimidazolium; X^- = Methanidanion).

Methanid	R	Raman (cm^{-1})[a]	$\delta(^{13}C)$ (ppm)[c]	$\delta(^{14}N)$ (ppm)[c]	$\delta(^{1}H)$ (ppm)[c]
TCM[b]	Ethyl	ν_{CN} 2230, 2178	C-CN, 5.1 C-CN, 121.0	C-CN, –122	-
TCM[b]	*n*-Butyl	ν_{CN} 2210, 2166	C-CN, 5.1 C-CN, 121.0	C-CN, –122	-
NtCM	Ethyl	ν_{CH} 3114, ν_{CN} 2192, ν_{NO} 1454, 1340	C-CN, 80.5 C-CN, 120.6	C-NO_2, –14 C-CN, –117	H-C-NO_2, 5.58
NtNCM	Ethyl	ν_{CN} 2211, ν_{NO} 1495, 1458, 1346	C-CN, 149.6 C-CN, 119.5	C-NO, 265 C-NO_2, –15 C-CN, –107	-
NtNCM	*n*-Butyl	ν_{CN} 2209, ν_{NO} 1490, 1458, 1340	C-CN, 149.6 C-CN, 119.5	C-NO, 265 C-NO_2, –15 C-CN, –107	-
DNM	Ethyl	ν_{CH} 2995sh, ν_{NO} 1402	C-NO, 190.0	C-NO, 332	H-C-NO, 8.68
DNtM	Ethyl	ν_{CH} 3142, ν_{NO} 1447, 1334	C-NO_2, 121.7	C-NO_2, –21	H-C-NO_2, 8.17

[a] Nur charakteristische Schwingungen der Methanide sind aufgeführt; [b] vgl. DCM: $\delta(^{1}H)$ = 3.38 ppm (H-C); $\delta(^{13}C)$ = –1.9 (C-CN), 130.6 ppm (C-CN); $\delta(^{14}N)$ = –135 ppm (CN); [c] nur charakteristische δ-Werte der Methanide sind aufgeführt.[137]

Die ^{14}N-NMR-Daten können ebenfalls dazu herangezogen werden, um zwischen CN-, NO- und NO_2-Gruppen zu unterscheiden (NO: $\delta(^{14}N)$ = 330 - 250; NO_2: $\delta(^{14}N)$ = –10 - –25; CN: $\delta(^{14}N)$ = –100 - –130 ppm; siehe Tabelle 63, vorherige Seite).

5.2.5 Kristallstruktur von EMI^+NtNCM^-

Im Rahmen dieser Arbeit konnten Kristalle von der Ionischen Flüssigkeit 1-Ethyl-3-methyl-imidazoliumnitro(nitroso)cyanmethanid (EMI^+NtNCM^-) in für eine Kristallstrukturanalyse geeigneter Qualität durch Kristallisation von EMI^+NtNCM^- aus einer gesättigten Lösung in Ethanol bei –30 °C erhalten werden. EMI^+NtNCM^- kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (siehe Tabelle 64 und Abb. 99, nächste Seite).

Tab. 64 Kristalldaten EMI^+NtNCM^-.

Formel	$C_8H_{11}N_5O_3$	μ, mm^{-1}	0.106
M	225.21	$\lambda_{MoK\alpha}$, Å	0.71073
Kristallsystem	monoklin	T, K	293
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	gem. Reflexe	8434
a, Å	4.5577(9)	unabh. Reflexe	1526
b, Å	17.398(3)	R_{int}	0.061
c, Å	14.363(4)	beob. Reflexe	1179
α, °	90.00	F(000)	472
β, °	103.10(3)	R_1	0.0715
γ, °	90.00	wR_2	0.1565
V, $Å^3$	1109.3(4)	GooF	1.20
Z	4	Anzahl Parameter	147
$\rho_{ber.}$, g/cm^3	1.349		

Die Kristallstruktur von EMI^+NtNCM^- besteht wie die Kristallstruktur von Tetramethylammoniumnitro(nitroso)cyanmethanid (vgl. Abschnitt 4.2.3.5) aus einem Raumgitter in dem sich die EMI-Kationen und die NtNCM-Anionen als isolierte Gitterbausteine abwechseln, da in EMI^+NtNCM^- ebenfalls die interionischen Wechselwirkungen durch die nichtkoordinierenden Kationen etwas unterdrückt sind. Trotzdem zeigen die NtNCM-Anionen auch in EMI^+NtNCM^- eine parallele Anordnung im Kristall. Außerdem bilden sowohl die EMI-Kationen als auch die NtNCM-Anionen Schichten, die annähernd parallel zueinander liegen. Zwei EMI^+-Schichten sind immer durch eine $NtNCM^-$-Schicht voneinander getrennt und umgekehrt (siehe Abbildung 99, nächste Seite).

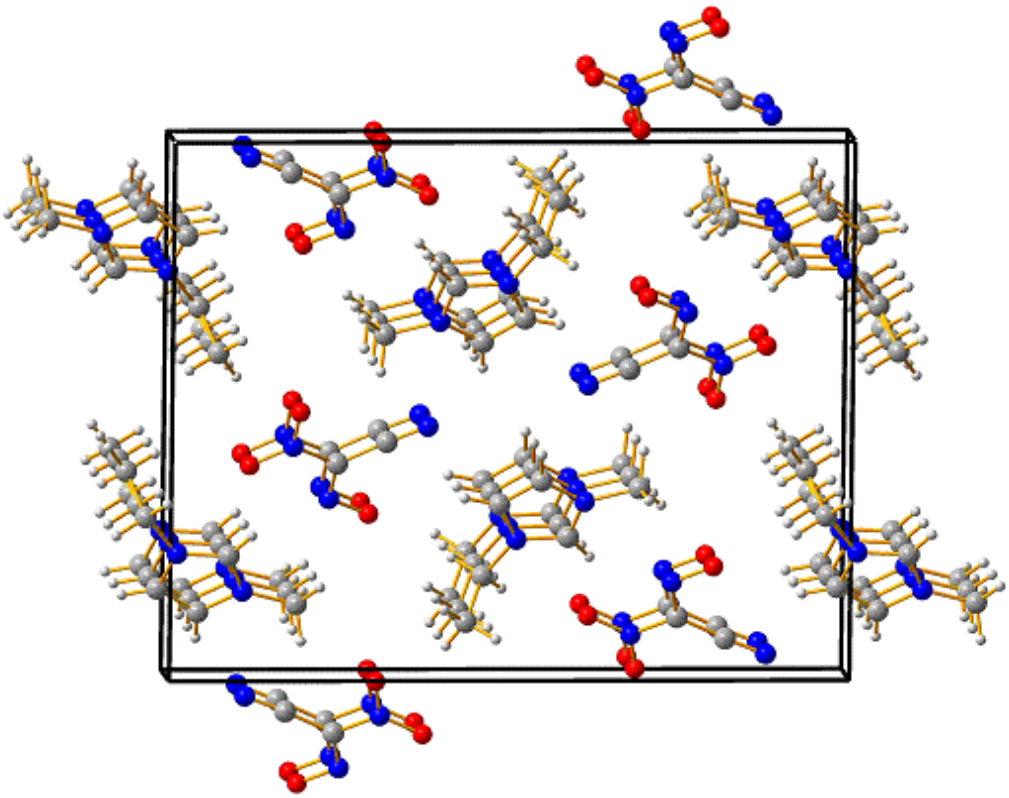


Abb. 99 Packungsdiagramm von EMI^+NtNCM^-: Blick entlang *a*-Achse (Atome: C grau, N blau, O rot, H weiß). Kasten markiert die Grenzen der Elementarzelle.

Sowohl zwischen den Anionen- und den Kationenschichten als auch innerhalb dieser Schichten können nur relativ schwache van-der-Waals-Wechselwirkungen angenommen werden, da ziemlich lange Wechselwirkungsabstände beobachtet werden [kürzeste $d(EMI^+\cdots EMI^+)$ = 3.1 - 3.5 Å, $d(NtNCM^-\cdots NtNCM^-)$ = 3.3 Å und $d(EMI^+\cdots NtNCM^-)$ = 2.3 - 2.8 Å] (siehe Abbildung 100, nächste Seite).

Die interionischen Abstände sind in EMI^+NtNCM^- mit 2.3 - 2.8 Å bedeutend kürzer als in EMI^+TCM^- (3.0 - 3.2 Å)[131a] und können teilweise auf stärkere interionische Coulomb-Anziehungskräfte in EMI^+NtNCM^- zurückgeführt werden. Im Vergleich zu EMI^+NtNCM^- findet man allerdings in Tetramethylammoniumnitro(nitroso)cyanmethanid (Abschnitt 4.2.3.5) noch wesentlich mehr interionische Wechselwirkungen, vom Typ C–H···O–N–O, C–H···O–N, C–H···N–O und C–H···N–C, im Bereich zwischen 2.2 und 3.0 Å. Es kann deshalb angenommen werden, dass in der Summe die interionischen Wechselwirkungen in der Verbindungsreihe EMI^+TCM^- < EMI^+NtNCM^- < Tetramethylammoniumnitro(nitroso)cyanmethanid stärker werden. In Übereinstimmung damit wird für EMI^+TCM^- der niedrigste Schmelzpunkt T_m mit –11 °C[131a] gefunden, gefolgt von EMI^+NtNCM^- (T_m = 35 °C, $T_{dec,onset}$ = 52 °C; vgl. Abschnitt 5.2.4) und Tetramethylammonium-NtNCM ($T_m > T_{dec,onset}$ = 70 °C, Abschnitt 4.2.3.2).

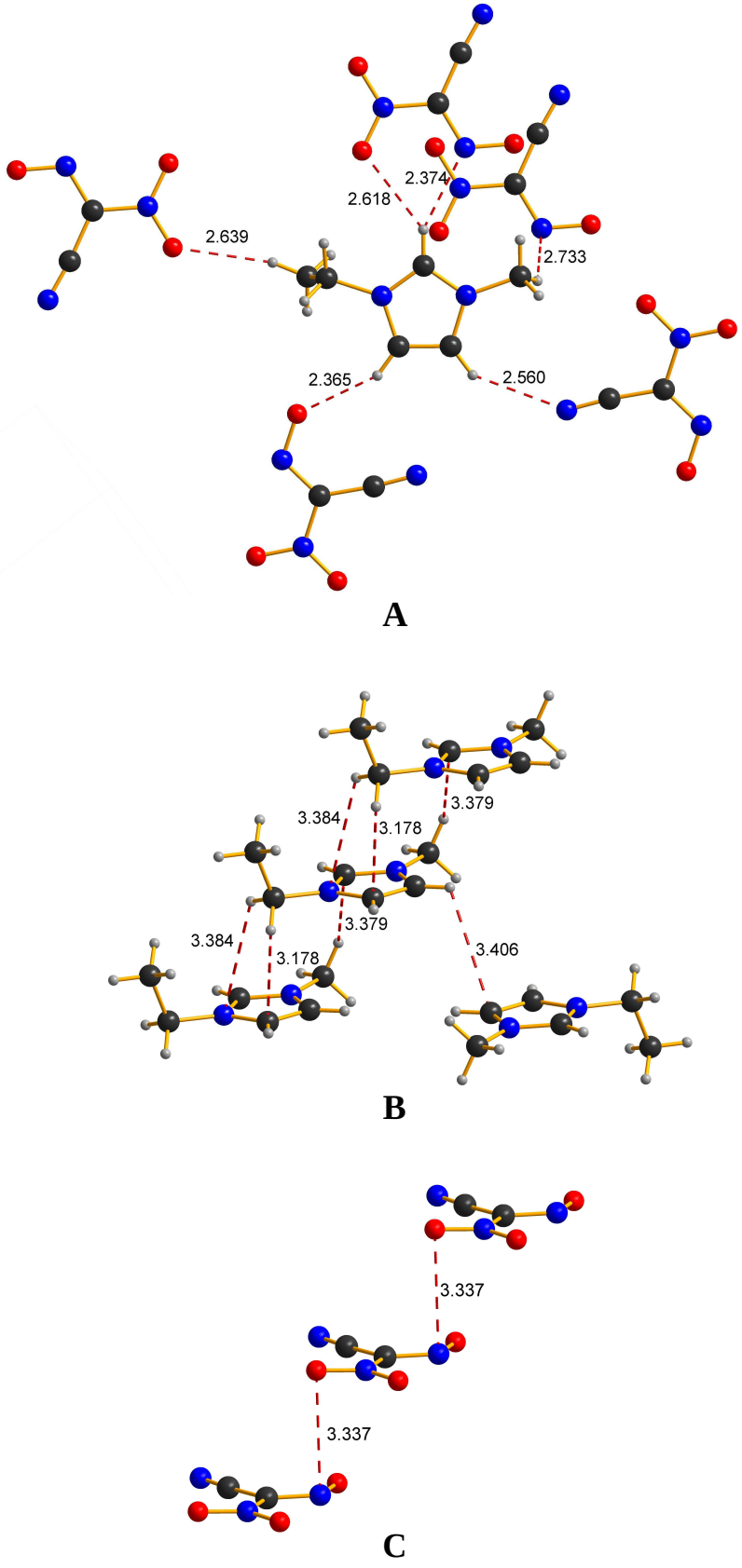


Abb. 100 Interionische Kontakte zwischen **A**: EMI-Kationen und NtNCM-Anionen, **B**: EMI-Kationen und **C**: NtNCM-Anionen in $EMI^{+}NtNCM^{-}$. Kurze Kontakte (in Å) sind durch gestrichelte Linien (- - -) dargestellt (Atome: C schwarz, N blau, O rot, H grau).

Wie in Tetramethylammoniumnitro(nitroso)cyanmethanid (siehe Abschnitt 4.2.3.5) entsprechen alle gemessenen Bindungslängen und -winkel des Nitro(nitroso)cyanmethanidanions auch in $EMI^{+}NtNCM^{-}$ (Tabelle 65) relativ gut den jeweiligen von der Theorie für dieses Anion vorhergesagten Bindungslängen und -winkeln (siehe Abschnitt 4.2.3.3).

Tab. 65 Ausgewählte gemessene Bindungslängen und -winkel von $EMI^{+}NtNCM^{-}$.

O1-N1	1.232(4) Å	N1-C1	1.408(4) Å	C1-C2	1.415(5) Å
O2-N1	1.238(4) Å	N2-C1	1.332(5) Å		
O3-N2	1.262(4) Å	N3-C2	1.142(4) Å		
C1-C2-N3	174.7(4) °	C1-N2-O3	116.5(3) °	O1-N1-O2	122.8(3) °

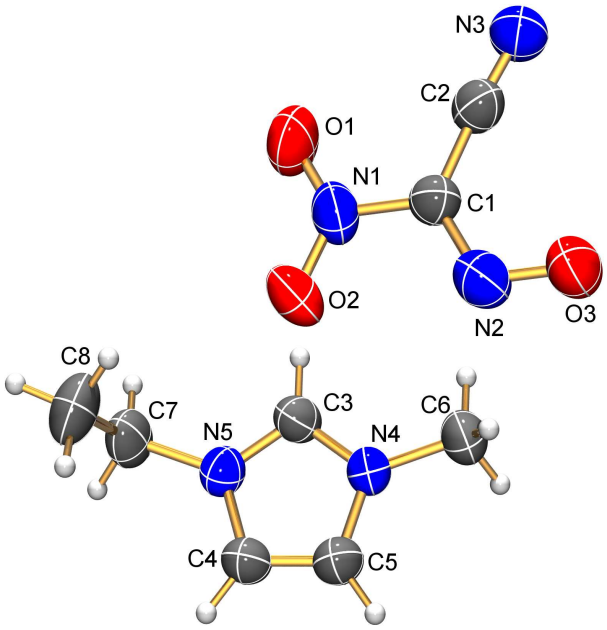


Abb. 101 ORTEP-Darstellung von $EMI^{+}NtNCM^{-}$. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % bei 293 K.

6 Zusammenfassung der Ergebnisse

6.1 Amide (Kapitel 3)

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit gelang die Synthese und vollständige Charakterisierung einer Reihe von resonanzstabilisierten Amiden $[NR^1R^2]^-$ ($R^{1,2}$ = CHO; R^1 = CHO, R^2 = CN; $R^{1,2}$ = CN; R^1 = CN, R^2 = NO_2) sowie einer korrespondierenden Säure ($HN(CHO)_2$) und zweier organischer Derivate (Ph-N(CHO)CN, Ph-$N(CN)_2$). Die Struktur- und Bindungsverhältnisse sind eingehend untersucht worden, wobei insbesondere der Resonanzeffekt näher betrachtet wurde. Ein Ergebnis dieser Untersuchung ist, dass das formal sp^2-hybridisierte, zentrale Stickstoffatom in den Amiden über ein freies Elektronenpaar verfügt, das sich in einem p-Atomorbital befindet, welches orthogonal zur Anionenebene steht. Infolgedessen kann dieses freie Elektronenpaar in die leeren, ebenfalls orthogonal zur Anionenebene stehenden π^*-Orbitale der Substituenten delokalisiert werden, was zur Ausbildung der planaren Strukturen führt, die für diese resonanzstabilisierten Systeme typisch sind.

Bekannte Amidsynthesen wurden modifiziert und optimiert. So konnte beispielsweise in Abschnitt 3.2.1.1 gezeigt werden, dass die freie Pseudohalogenwasserstoffsäure Diformamid unter relativ geringem experimentellen Aufwand erhältlich ist, wenn gasförmiger Chlorwasserstoff in eine etherische Natriumdiformylamidsuspension eingeleitet wird. Erstaunlich ist die thermische Stabilität von Diformamid, welches im Gegensatz zu vielen anderen Pseudohalogenwasserstoffsäuren bis oberhalb 198 °C (Siedepunkt) stabil ist. Ausgehend von Diformamid, welches durch Umkristallisation aus Diethylether sehr rein erhältlich ist, gewinnt man durch Umsetzung mit Alkalibasen, bevorzugt Alkalialkoholaten, die sehr reinen Alkalidiformylamide, die ebenfalls eine hohe thermische Stabilität aufweisen. Ihre Zersetzungstemperaturen liegen alle über 170 °C. Ebenso wie das resonanzstabilisierte Anion der Diformylamidsalze ist auch die korrespondierende freie Säure, das Diformamid, planar gebaut, wobei sich im Diformamidkristall durch die Ausbildung von intermolekularen H-Brückenbindungen, unter unverändertem Fortbestehen der intramolekularen H-Brückenbindungen, eine dreidimensionale Netzstruktur ergibt.

Ersetzt man in den Diformylamiden formal eine Formylgruppe durch eine Cyangruppe, so gelangt man zu den Formylcyanamidverbindungen. Alkaliformylcyanamide lassen sich ausgehend von einer methanolischen Alkalihydrogencyanamidlösung durch Formylierung mit Ethylformiat darstellen. Das bisher unbekannte Silberformylcyanamid wurde durch Salzmetathese gewonnen. Des Weiteren gelang die Synthese und vollständige Charakterisierung des noch unbekannten Phenylformylcyanamids, welches durch Cyanierung von Kaliumphenylfor-

mylamid mit Bromcyan in hohen Ausbeuten dargestellt werden konnte. Bei der Untersuchung der thermischen Stabilität der Formylcyanamidverbindungen beobachtet man zwei Tendenzen: Während die Alkaliformylcyanamide mit Zersetzungstemperaturen oberhalb 194 °C eine ähnlich hohe thermische Stabilität wie die Alkalidiformylamide aufweisen, zeigen das Phenylformylcyanamid und vor allem das Silberformylcyanamid eine geringere thermische Stabilität; so zersetzt sich Phenylformylcyanamid zum Teil bereits bei 195 °C und zur vollständigen Zersetzung von Silberformylcyanamid reicht schon die eintägige Aufbewahrung bei Raumtemperatur unter völligem Lichtausschluss aus.

Ausgehend von Natriumdicyanamid konnte zudem eine weitere Synthesemethode für Dicyanamidsalze, beispielsweise das Kaliumdicyanamid, entwickelt werden, welche auf dem Einsatz des Hexahydroxyantimonatanions basiert, das ein geeignetes Fällungsmittel für das Natriumkation darstellt. Am Beispiel des Lithiumdicyanamid-TMEDA-Adduktes wurden die mit DFT-Rechnungen erhaltenen Daten zu Struktur und Bindungsverhältnissen des Dicyanamidanions mithilfe der Einkristallröntgenstrukturanalyse experimentell verifiziert. Darüber hinaus gelang erstmals die vollständige Charakterisierung eines ausschließlich kovalent aufgebauten Dicyanamids, des Phenyldicyanamids, das ebenfalls durch Resonanzeffekte bedingt eine annähernd planare Molekülstruktur mit lokaler C_2-Symmetrie besitzt. Die Untersuchung der thermischen Stabilität des reinen Phenyldicyanamids zeigte, dass es bis weit über seinen Siedepunkt von 187 °C stabil ist und nicht wie das isomere Phenylcyanocarbodiimid sofort bei der Entstehung polymerisiert.

Die formale Substitution einer Cyangruppe bei den Dicyanamiden durch eine Nitrogruppe führt zur Verbindungsklasse der energiereichen Nitrocyanamide. Im Rahmen dieser Arbeit konnten Alkalinitrocyanamide und das Bariumnitrocyanamid synthetisiert und charakterisiert werden. Die Synthese dieser Salze, die ebenso wie andere amidbasierende Pseudohalogenidsalze eine erstaunliche thermische Stabilität aufweisen (Zersetzungstemperaturen > 200 °C), gelang ausgehend von *S*-Methyl-*N*-nitroisothioharnstoff, welcher mit Alkalihydoxiden bzw. Bariumhydoxid in Isopropanol zur Reaktion gebracht wurde.

6.2 Methanide (Kapitel 4)

Außerdem gelang im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Synthese und vollständige Charakterisierung einer Reihe von resonanzstabilisierten Methaniden $[CR^1R^2R^3]^-$ ($R^{1,2}$ = NO, R^3 = H; R^1 = NO_2, R^2 = CN, R^3 = H; R^1 = NO_2, R^2 = NO, R^3 = CN). Wie bei den resonanzstabilisierten Amiden sind die Struktur- und Bindungsverhältnisse der hier angesprochenen Me-

thanide Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen, wobei wiederum der Resonanzeffekt näher betrachtet wurde. Aus diesen Untersuchungen geht deutlich hervor, dass in diesen Methanidanionen jeweils ein über mehrere Zentren ausgedehntes, stark delokalisiertes π-Bindungssystem vorliegt, welches zu der beobachteten erstaunlichen thermischen Stabilität der in dieser Arbeit dargestellten Methanidsalze führt und die planare Struktur der enthaltenen Methanidionen bedingt, die ebenso wie die in dieser Arbeit behandelten, planar gebauten Amidionen als resonanzstabilisierte Pseudohalogenidanionen aufgefasst werden können.

Neue, ergiebigere Dinitrosomethanidsynthesen wurden entwickelt. So liefert einerseits die Behandlung von Formamidiniumnitrat mit Hydroxylammoniumnitrat und Kalium-*tert.*-butoxid in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Sauerstoff blaues Kaliumdinitrosomethanid in guten Ausbeuten. Andererseits konnten ausgehend beispielsweise von Kaliumdinitrosomethanid durch Freisetzung der zugrunde liegenden Methylnitrosolsäure und deren Umsetzung mit Alkali- bzw. Ammoniumbasen die bisher unbekannten Salze Natrium-, Cäsium- und Tetramethylammoniumdinitrosomethanid in ebenfalls guten Ausbeuten erhalten werden. Nach letzterer Synthesemethode gelang auch die Darstellung einer isopropanolischen Lösung von Lithiumdinitrosomethanid. Das Lithiumdinitrosomethanidsalz selbst ist allerdings nicht isolierbar, da nach dem vollständigen Einengen der isopropanolischen Lithiumdinitrosomethanidlösung ein grüner, unlöslicher, nicht charakterisierbarer Feststoff verbleibt. Zudem wurden die Salze Kalium-, Natrium-, Cäsium- und Tetramethylammoniumdinitrosomethanid in dieser Arbeit erstmals mithilfe der IR-, Raman-, UV-Vis- und NMR-Spektroskopie sowie der Massenspektrometrie (FAB^-) charakterisiert. Außerdem konnten die Kristallstrukturen von Kalium- und Cäsiumdinitrosomethanid erstmalig aufgeklärt werden. Darüber hinaus wurde anhand der DSC-Untersuchung des Kaliumdinitrosomethanids beobachtet, dass das Dinitrosomethanidanion eine beachtliche thermische Stabilität besitzt. Ohne zu schmelzen zersetzt sich Kaliumdinitrosomethanid ab einer Temperatur von 168 °C in einer stark exothermen Reaktion.

Des Weiteren konnten in dieser Arbeit das Kaliumnitrocyanmethanid sowie die bisher unbekannten Salze, Cäsium- und Tetramethylammoniumnitrocyanmethanid, durch Umsetzung von Nitroacetonitril mit Kalium-*tert.*-butoxid, Cäsiumhydroxid-Monohydrat bzw. Tetramethylammoniumhydroxid-Pentahydrat dargestellt werden. Die Salze Kalium-, Cäsium- und Tetramethylammoniumnitrocyanmethanid wurden darüber hinaus mittels der IR-, Raman- und NMR-Spektroskopie sowie der Massenspektrometrie (FAB^-) eingehend untersucht. Zudem konnte die Kristallstruktur von Cäsiumnitrocyanmethanid aufgeklärt werden. Ebenso wie das Dinitrosomethanidion weist das Nitrocyanmethanidanion eine erstaunliche thermische Stabilität

auf. In einem DTA/TGA-Experiment wurde beobachtet, dass sich das Salz Cäsiumnitrocyanmethanid ohne zu schmelzen ab 240 ºC in exothermer Reaktion zersetzt.

Die in der Literatur bisher nicht beschriebenen Alkali- und Ammoniumnitro(nitroso)cyanmethanide konnten in einer einfachen Zweistufensynthese dargestellt werden: Zunächst erhielt man eine etherische Lösung der metastabilen Cyanmethylnitrolsäure durch Nitrosierung von Nitroacetonitril in Wasser und nachfolgende Extraktion der Säure mit Diethylether. Durch Umsetzung einer isopropanolischen Kalium-*tert*.-butoxid-, Cäsiumhydroxid-Monohydrat- bzw. Tetramethylammoniumhydroxid-Pentahydratlösung mit der getrockneten etherischen Cyanmethylnitrolsäurelösung konnte in der zweiten Stufe das entsprechende, rot gefärbte Nitro(nitroso)cyanmethanidsalz in guter Ausbeute synthetisiert werden. Außerdem wurden die Salze Kalium-, Cäsium- und Tetramethylammoniumnitro(nitroso)cyanmethanid mithilfe der IR-, Raman-, UV-Vis- und NMR-Spektroskopie sowie der Massenspektrometrie (FAB^-) charakterisiert. Des Weiteren gelang die Aufklärung der Kristallstrukturen von Kalium- und Tetramethylammoniumnitro(nitroso)cyanmethanid. In mehreren DSC-Experimenten konnte beobachtet werden, dass die Nitro(nitroso)cyanmethanidsalze ohne zu schmelzen im Temperaturbereich zwischen 87 ºC und 147 ºC einer stark exothermen Zersetzungsreaktion unterliegen. Die Nitro(nitroso)cyanmethanide weisen damit eine geringere thermische Stabilität als die Dinitrosomethanide und eine wesentlich geringere thermische Stabilität als die Nitrocyanmethanide auf. Ein weiteres interessantes Merkmal der Alkalinitro(nitroso)cyanmethanidsalze ist die Freisetzung von Dicyan-*N*-oxid unter gleichzeitiger Bildung eines Alkalinitrits, welche beim kontrollierten Erhitzen sowohl in Lösung als auch im festen Aggregatzustand auftritt.

6.3 Ionische Flüssigkeiten (Kapitel 5)

Im letzten Teil dieser Arbeit wurden durch Kombination nichtlinearer Pseudohalogenidanionen mit unsymmetrischen 1,3-Dialkylimidazoliumkationen neue Ionische Flüssigkeiten dargestellt.

Die Ionischen Flüssigkeiten von amidbasierenden nichtlinearen Pseudohalogeniden können sehr leicht dargestellt werden, wenn man von den Kaliumpseudohalogenidsalzen ausgeht und diese mit 1,3-Dialkylimidazoliumtetrafluoroboraten umsetzt. Alle Ionischen Flüssigkeiten, die sich von diesen Pseudohalogeniden ableiten, liegen abgesehen von BMI^+FCA^- bereits bei Raumtemperatur im flüssigen Aggregatzustand vor. Ihre Zersetzungstemperaturen variieren in einem relativ engen Temperaturbereich zwischen 213 ºC und 246 ºC. Bei der Untersuchung der thermischen Stabilität lassen sich außerdem zwei Trends erkennen: Einerseits sind die

Ionischen Flüssigkeiten der CHO- bzw. NO_2-substituierten Amide weniger stabil als die dicyanamidbasierenden Ionischen Flüssigkeiten. Andererseits beobachtet man in Abhängigkeit vom Kation, dass sich die Stabilität der amidbasierenden Ionischen Flüssigkeiten in der Reihe $EMI^+X^- < BMI^+X^- < HMI^+X^-$ erhöht.

Des Weiteren gelang die Synthese methanidbasierender Ionischer Flüssigkeiten. Für die Darstellung dieser Ionischen Flüssigkeiten konnten drei verschiedene Synthesemethoden erfolgreich angewendet werden. Zum einen wurden ausgehend von den Alkalisalzen die Silbersalze der resonanzstabilisierten Methanide dargestellt und diese anschließend mit 1,3-Dialkylimidazoliumbromiden zur Umsetzung gebracht. Zur Darstellung der nitro(nitroso)cynamethanidbasierenden Ionischen Flüssigkeiten wurde ein zweiter Syntheseweg eingeschlagen. Dieser bestand darin, dass man eine alkoholische Silbernitro(nitroso)cyanmethanidlösung durch Umsetzung von Kaliumnitro(nitroso)cyanmethanid mit Silbernitrat in alkoholischem Medium darstellte und diese dann mit einer Lösung eines 1,3-Dialkylimidazoliumbromids in Tetrahydrofuran zur Reaktion brachte. Eine alternative Möglichkeit zur Synthese methanidbasierender Ionischer Flüssigkeiten, bei der man die explosiven Silbersalze (mit Ausnahme von AgTCM) umgeht, beinhaltet wie bei der Synthese von den amidbasierenden Ionischen Flüssigkeiten die Verwendung von 1,3-Dialkylimidazoliumtetrafluoroboraten und deren Umsetzung mit den entsprechenden Kaliumsalzen. Die Zersetzungstemperatur der methanidbasierenden Ionischen Flüssigkeiten variiert in Abhängigkeit vom enthaltenen Anion in einem relativ breiten Temperaturbereich von 52 ºC bis 270 ºC, wobei die Ionischen Flüssigkeiten der NO- und/oder NO_2-substituierten Methanide eine geringere Stabilität aufweisen als die Ionischen Flüssigkeiten, die auf dem Tricyanmethanidanion basieren. Alle methanidbasierenden Ionischen Flüssigkeiten dieser Arbeit liegen mit Ausnahme von EMI^+DNtM^- und EMI^+NtNCM^- bereits bei Raumtemperatur flüssig vor und stellen abgesehen von dem farblosen BMI^+TCM^- die ersten intensiv farbigen Ionischen Flüssigkeiten dar, die kein Metallatom enthalten. Außerdem konnten im Rahmen dieser Arbeit Kristalle von der Ionischen Flüssigkeit EMI^+NtNCM^- durch Kristallisation aus gesättigter ethanolischer Lösung bei –30 °C erhalten werden. Die Ionische Flüssigkeit EMI^+NtNCM^- kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Kristallstruktur von EMI^+NtNCM^- besteht aus einem Raumgitter in dem sich die EMI-Kationen und die NtNCM-Anionen als isolierte Gitterbausteine abwechseln. Sowohl die EMI-Kationen als auch die NtNCM-Anionen bilden Schichten, die annähernd parallel zueinander liegen, wobei zwei EMI^+-Schichten immer durch eine $NtNCM^-$-Schicht voneinander getrennt sind und umgekehrt.

6.4 Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit eröffnen eine Reihe von Möglichkeiten weitere Untersuchungen auf dem Gebiet der Chemie der nichtlinearen Pseudohalogenide zu unternehmen.
So könnten in Zusammenarbeit der Arbeitsgruppen von Prof. Dr. A. Kornath und Prof. Dr. A. Schulz eine Reihe amidbasierender nichtlinearer Pseudohalogenidanionen insbesondere das Nitrocyanamidion im supersauren Medium mindestens doppelt protoniert werden. In Analogie zu dem Salz, das durch Desilylierung und gleichzeitige dreifache Protonierung von Bis(trimethylsilyl)carbonat in supersaurem Medium erhältlich ist (Gleichung 49, M' = As, Sb),[138] sollen darüber hinaus die doppelt protonierten Spezies nach Möglichkeit als Salze isoliert und charakterisiert werden. Wie in Gleichung 50 (M' = As, Sb) beschrieben, könnte beispielsweise das Nitrocyanamidanion umgesetzt werden.

$$(Me_3SiO)_2CO + 3\ HF + M'F_5 \rightarrow [(HO)_3C]^+[M'F_6]^- + 2\ Me_3SiF \qquad \textbf{Gleichung 49}$$

$$[N(NO_2)CN]^- + 2\ HF + 2\ M'F_5 \rightarrow [HN(NO_2)CNH]^+[M'F_6]^- + [M'F_6]^- \qquad \textbf{Gleichung 50}$$

Des Weiteren könnte man entsprechend der Lücken in Tabelle 36 (Abschnitt 4.1) versuchen die neuen Methanide Trinitrosomethanid ($[C(NO)_3]^-$), Dinitrosocyanmethanid ($[C(NO)_2CN]^-$) und Dinitrosonitromethanid ($[C(NO)_2NO_2]^-$) zu synthetisieren. Die Darstellung dieser Methanide könnte durch Nitrosierungsreaktionen erfolgen. Diese Reaktionen gelingen nach den Erfahrungen, die mit dieser Arbeit gesammelt wurden, am besten bei ca. 0 °C in wässriger Lösung unter sofortiger Aufarbeitung der entstehenden labilen Säuren durch Ausethern und anschließendes Neutralisieren dieser Säuren mit Alkali- bzw. Ammoniumbasen MOR' (M = Alkalimetall bzw. R'_4N und R' = H oder Alkylrest) in alkoholischem Medium (Abbildung 102).

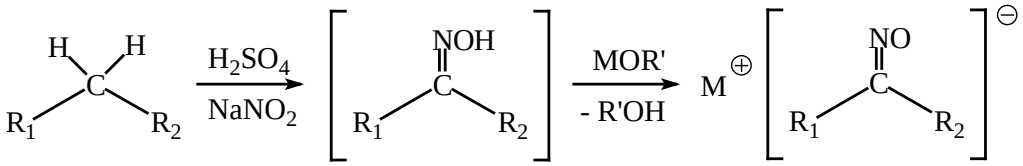


Abb. 102 Darstellung von neuen Nitrosomethaniden ($R_{1,2}$ = NO, NO_2, CN).

Ausgehend von der experimentellen Beobachtung, dass NtNCM-Salze bei entsprechend regulierter Wärmezufuhr Dicyan-*N*-oxid abgeben (Abbildung 103, nächste Seite; siehe auch Abschnitt 4.2.3.2), würde sich außerdem die Möglichkeit bieten eine lösungsmittelfreie Heterocyclensynthese zu entwickeln, die mithilfe einer nitro(nitroso)cyanmethanidbasierenden Ioni-

schen Flüssigkeit, z.B. mit 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium-NtNCM (siehe Abschnitte 5.2.3 und 5.2.4), durchzuführen wäre, wobei neben dem Cycloadditionsprodukt noch das entsprechende Nitrit entstehen würde (Abbildung 104). Als Dipolarophile (X=Y) könnten beispielsweise Styrole oder Butadiene fungieren. Eine sich anschließende Nitrosierung von frisch zugeführtem Nitroacetonitril[110] unter Verwendung des nach der Cycloaddition vorhandenen Nitrits könnte zur Regeneration der Ionischen Flüssigkeit RMI^+NtNCM^- genutzt werden.

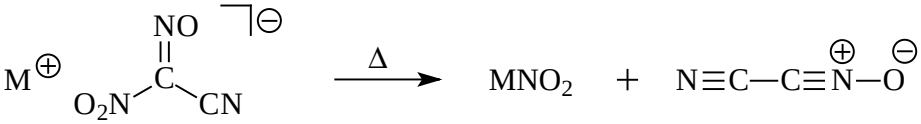


Abb. 103 Thermische Dicyan-*N*-oxid-Abgabe bei MNtNCM-Salzen.

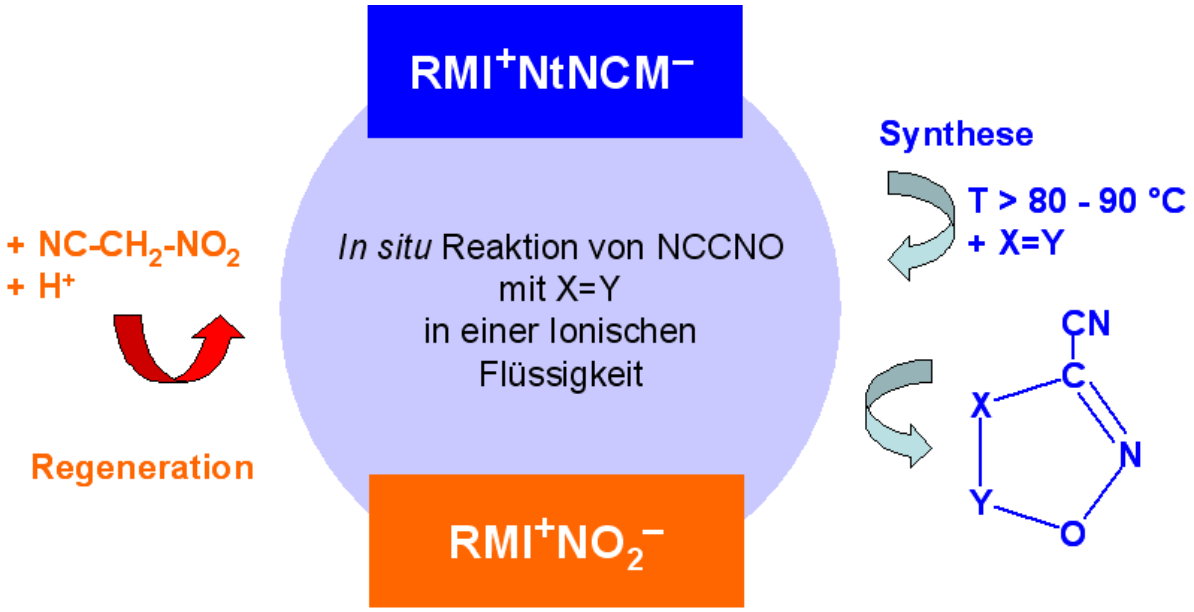


Abb. 104 Neuartige Heterocyclensynthese unter Verwendung einer nitro(nitroso)cyanmethanidbasierenden Ionischen Flüssigkeit mit einem 1-Alkyl-3-methylimidazoliumkation (RMI^+ mit R = Alkylrest und MI = methylimidazolium).

7 Experimenteller Teil

7.1 Arbeitstechnik

Sofern nicht anders angegeben wurden alle Experimente, bei denen absolutierte Lösungsmittel benutzt wurden, in einer Atmosphäre aus trockenem Stickstoff mit Hilfe der Schlenktechnik durchgeführt.

Glasgeräte wurden in einem Trockenschrank bei 120 °C gelagert, vor Verwendung evakuiert und mindestens einmal mit einem Heißluftgebläse ausgeheizt, während die Glasgeräte weiterhin mit einer Hochvakuumpumpe verbunden waren. Danach ließ man die Glasgeräte abkühlen, während sie mit trockenem Stickstoff gefüllt wurden und weiterhin mit der Stickstoffzufuhr in Verbindung standen, bis sie abgekühlt waren.

Das Ab- und Umfüllen stark hygroskopischer Substanzen (z.B. Lithiumsalze und Ionische Flüssigkeiten) wurde in einer Glove-Box unter trockener Argonatmosphäre durchgeführt.

Achtung: Einige der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Reaktionen beinhalteten explosive Edukte (Silbersalze von Nitroso-, Nitro- und Nitronitrosomethaniden) oder führten zu explosiven Produkten (Salze von Nitrocyanamid, Nitroso-, Nitro- und Nitronitrosomethaniden). Je nach Reinheit und Kristallgröße steigt der explosive Charakter der Produkte. Reaktionsansätze sollten entsprechend klein gewählt und vorsichtig gehandhabt werden. Das Tragen von Schutzbekleidung (Handschuhe und Jacke aus Leder), Hör- und Gesichtsschutz sollte selbstverständlich sein.

7.2 Ausgangsverbindungen und Lösemittel

Die Lösungsmittel wurden über die Chemikalienausgabe des Departments Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität bezogen und gemäß Literatur[139] gereinigt und getrocknet. Ausgangsverbindungen konnten über den Handel bzw. die Chemikalienausgabe des Departments erhalten oder nach Literaturvorschrift dargestellt werden (siehe Tabelle 66, nächste Seite).

Tab. 66 Verwendete Chemikalien.

Substanz	Herkunft	Reinigung / Trocknung
1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid	Fluka	-
1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat	[128a]	-
1-*n*-Butyl-3-methylimidazoliumbromid	Fluka	-
1-*n*-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat	[128b]	-
1-*n*-Hexyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat	[128c]	-
18-Krone-6	Aldrich	-
[D1]Chloroform ([D1]$CDCl_3$), 99.8 %	Deutero GmbH	Destillation, P_4O_{10}
[D2]Deuteriumoxid ([D2]D_2O), 99.6 %	Deutero GmbH	-
[D6]Dimethylsulfoxid ([D6]DMSO), 99.5 %	Deutero GmbH	Destillation, CaH_2
Aceton	Department Chemie	Destillation, $CaCl_2$
Acetonitril	Acros Organics	Destillation, Molsieb
Bariumhydroxid-Octahydrat	Merck	-
Bromcyan	Aldrich	-
Cäsiumhydroxid-Monohydrat	Fluka	-
Chloroform	Department Chemie	Destillation, P_4O_{10}
Chlorwasserstoff	Messer-Griesheim	konz. H_2SO_4
Cyanamid	Fluka	-
Dichlormethan	Department Chemie	Destillation, P_4O_{10}
Diethylether	Department Chemie	Destillation, Na
Dinatriumcyanamid	[80]	-
Ethanol, absolut	Department Chemie	Destillation, Mg
Ethylformiat	Acros Organics	Destillation, Molsieb
Formamidiniumnitrat	[102]	-
n-Hexan	Department Chemie	Destillation, Na
Hydroxylammoniumnitrat	[103]	-
Isopropanol, 99 %	Department Chemie	Destillation, Mg
Kaliumdinitromethanid	[140]	
Kaliumhexahydroxyantimonat	Merck	-
Kaliummethoxid	Merck	-
Kaliumphenylcyanamid	[73]	-
Kaliumphenylformylamid	[69]	-
Kalium-*tert.*-butoxid	Fluka	-
Kaliumtricyanmethanid	[141]	-
Lithiumchlorid	Department Chemie	-
Lithiumhydroxid	Aldrich	-
Lithium-*tert.*-butoxid	Fluka	-
Malondinitril	Merck	
Methanol, 99 %	Department Chemie	Destillation, Mg
Natriumdicyanamid	Fluka	-
Natriumdiformylamid, technisch	[23]	-
Natriumhydroxid	Department Chemie	-
Natriummethoxid	Merck	-
Natrium-*tert.*-butoxid	Fluka	-
Nitroacetonitril	[110]	-
Phenylisocyaniddichlorid	[79]	Destillation
Silbernitrat	Department Chemie	-
S-Methyl-*N*-nitroisothioharnstoff	[52]	-
Tetramethylammoniumhydroxid-Pentahydrat	Fluka	-
N,*N*,*N'*,*N'*-Tetramethylethylendiamin (TMEDA)	Aldrich	Destillation, Na
THF	Department Chemie	Destillation, Na

7.3 Analysemethoden

7.3.1 Elementaranalyse

Zur Mikroelementaranalyse wurde der C,H,N-Analysator Elementar Vario EL der zentralen Analytik des Departments Chemie der Universität München verwendet. Aufgeführt sind nur reproduzierbare Elementaranalysen.

7.3.2 NMR-Spektroskopie

Die Kernresonanzspektren wurden an 400 MHz- und 270 MHz-Geräten der Firma Jeol gemessen (EX400 Delta, EX400 Eclipse und GSX270 Delta/Eclipse). Chemische Verschiebungen sind in ppm angegeben und tragen ein positives Vorzeichen entsprechend einer Tieffeldverschiebung relativ zum Standard bzw. ein negatives Vorzeichen entsprechend einer Hochfeldverschiebung relativ zum Standard. Kopplungskonstanten sind als Absolutwerte in Hz angegeben, das Vorzeichen wurde nicht bestimmt. Heterokern-NMR-Spektren wurden, sofern nicht anders vermerkt, ^{1}H-entkoppelt gemessen. Soweit nicht anders angegeben wurden alle Spektren bei Raumtemperatur gemessen.
Als Standard dienten die jeweils verwendeten deuterierten ($\geq$ 99 %) Lösungsmittel. Als externer Standard für die ^{14}N-Kernresonanzspektroskopie wurde reines Nitromethan (δ = 0 ppm) herangezogen.

7.3.3 Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden an den Geräten MAT 95Q der Firma Finnigan und JMS-700 der Firma Jeol aufgenommen. Als Ionisierungsmethode wurde entweder EI oder FAB eingesetzt.

7.3.4 Infrarotspektroskopie

Zur Aufnahme der IR-Spektren wurde ein Nicolet 520 FT-IR- bzw. ein Perkin-Elmer Spectrum BX FT-IR-Spektrometer eingesetzt. Das Perkin-Elmer Spectrum BX FT-IR-Spektrometer war mit einer Smiths DuraSampl IR II ATR-Einheit ausgestattet. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur. Die Proben wurden entweder als KBr-Presslinge oder als Pulver mithilfe der ATR-Einheit vermessen. Luftempfindliche Proben wurden in der Glove-Box präpariert.

7.3.5 Raman-Spektroskopie

Das Gerät Spectrum 2000R NIR FT-Raman der Firma Perkin-Elmer diente zur Aufnahme der Ramanspektren. Zur Anregung wurde ein Nd:YAG-Laser (1064 nm) mit einer Leistung von maximal 750 mW verwendet. Luftempfindliche Proben wurden in der Glove-Box in Probenröhrchen mit 4 mm Innendurchmesser abgefüllt und abgeschmolzen. Die Intensitäten der Raman-Daten wurden auf den Wert 10 für das intensivste Signal normiert.

7.3.6 UV-Vis-Spektroskopie

Die Aufnahme der UV-Vis-Spektren erfolgte mit einem Cary 50-UV-VIS-Spektrometer. Die Proben wurden in Form methanolischer oder wässriger Lösungen vermessen.

7.3.7 Thermische Analysen

Die DSC-Experimente wurden an den Differential Scanning Calorimetern Pyris 6 DSC der Firma Perkin-Elmer und DSC 141 der Firma Setraram durchgeführt.
Für die DTA/TGA-Experimente stand das Gerät TG-DTA 92 der Firma Setraram zur Verfügung.

Die Proben (~ 0.25 mg) wurden in einer Glove-Box in Alutiegel gegeben. Die gefüllten Alutiegel stellte man dann in der Glove-Box in Präparategläser, welche bis zur Überführung der Tiegel in das jeweilige Messgerät verschlossen blieben. Als Referenz diente bei allen Messungen ein stickstoffgefüllter Alutiegel. Die Experimente wurden unter Stickstoff in den Temperaturbereichen von –60 °C bis 20 °C und von 20 °C bis 450 °C teilweise mit verschiedenen Heizraten, meist aber nur mit einer Heizrate von 10 °C/min, durchgeführt.

7.3.8 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Zur Aufnahme der Röntgenstrukturdaten wurde entweder ein Stoe-IPDS-, ein Enraf-Nonius-Kappa-CCD- oder ein Oxford-XCalibur-Diffraktometer verwendet. Für Tieftemperaturaufnahmen stand eine Kühlvorrichtung von OXFORD CRYOSTREAM zur Verfügung. Die Strukturlösungen und -verfeinerungen wurden jeweils mit den Programmen SHELXS-97 und SHELXL-97 der Firma Sheldrick durchgeführt. Detaillierte kristallographische Daten befinden sich im jeweiligen Kapitel oder im Anhang.

7.3.9 Quantenchemische Berechnungen

Für die Berechnungen standen ein unter Windows XP betriebener PC (Pentium II Prozessor, 450 MHz Taktfrequenz; 512 Megabyte Hauptspeicher) und ein unter Linux betriebener PC-Cluster zur Verfügung. Dieser bestand aus 28 Dual Opteron PC's, wovon 27 als Recheneinheiten (Knoten) dienten und einer als Server fungierte. Jeder dieser 28 Dual Opteron PC's war ausgestattet mit einem AMD Opteron 250 Prozessor (2.4 GHz Taktfrequenz, 1 Megabyte Cache) und einem Hauptspeicher mit maximal 8 Gigabyte Speicherkapazität.

Die quantenchemischen Berechnungen wurden auf dem PC-Cluster mit Hilfe der Linux-Version des Programmpaketes *Gaussian 98* (Revision A.7) und auf dem PC mittels der Windows-Version von *Gaussian 98* (Revision A.11.3) durchgeführt.[142,143] Beide Computersysteme lieferten mit den jeweils eingesetzten *Gaussian*-Versionen die gleichen Ergebnisse, dies wurde anhand von Vorversuchen überprüft. Die graphische Auswertung der Ergebnisse erfolgte mit dem Visualisierungstool *GaussView* in der Version 3.09.[144]

Zur Durchführung der quantenchemischen Rechnungen wurden das Dichtefunktionalverfahren mit dem B3LYP-Formalismus[145] und ein ab-initio-Verfahren, die MP2-Methode,[146] eingesetzt, die im *Gaussian*-Programmpaket enthalten waren.
Die Geometrieoptimierungen sowie die thermodynamischen Berechnungen wurden in dieser Arbeit hauptsächlich mit der B3LYP-Dichtefunktionalmethode unter Verwendung entweder eines der beiden Standardbasissätze 6-31G(d,p) und 6-311+G(3df,2p) oder eines der beiden Basissätze aug-cc-pvDZ und aug-cc-pvTZ von Dunning *et al.*[147] durchgeführt. Die MP2-Methode wurde für Geometrieoptimierungen und thermodynamische Berechnungen nur in Verbindung mit dem Basissatz 6-31G(d,p) herangezogen.

Die Bindungs-, Molekülorbital- und Populationsanalysen wurden unter der B3LYP-Methode mit dem *NBO*-Programm in der Version 3.1 durchgeführt,[148] das im *Gaussian*-Programmpaket ebenfalls enthalten war.

7.4 Darstellung von Ausgangsverbindungen

7.4.1 Methylnitrosolsäurelösung in Diethylether

Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 1.60 g (14.3 mmol) Kaliumdinitrosomethanid (zu dessen Darstellung siehe Abschnitt 7.6.1.1) in 60 mL destilliertem Wasser wird unter Rühren langsam eine Lösung von 1.75 g (15.2 mmol) *ortho*-Phosphorsäure (85 %) in 20 mL destilliertem Wasser getropft. Danach wird die Methylnitrosolsäure bei 0 °C viermal mit je 50 mL Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherauszüge werden weiterhin bei 0 °C über Calciumchlorid getrocknet und aufbewahrt, und vor Gebrauch filtriert. Die grüne etherische Methylnitrosolsäurelösung ist auch bei 0 °C nur relativ kurze Zeit haltbar, daher wird sie vor geplanten Umsetzungen immer frisch bereitet und innerhalb von zwei Stunden umgesetzt.

7.4.2 Cyanmethylnitrolsäurelösung in Diethylether

Zu einer gerührten Lösung von 1.80 g (20.9 mmol) Nitroacetonitril und 1.50 g (21.7 mmol) Natriumnitrit in 30 mL Wasser, die auf 0 °C gekühlt wird, tropft man langsam eine Lösung von 1.10 g (11.2 mmol) H_2SO_4 (100 %) in 3 mL Wasser. Das erhaltene Gemisch wird 30 min bei 0 °C weitergerührt. Danach wird die Cyanmethylnitrolsäure bei 0 °C viermal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte werden weiterhin bei 0 °C über Calciumchlorid getrocknet und aufbewahrt, und vor Gebrauch filtriert. Die gelbe etherische Cyanmethylnitrolsäurelösung ist auch bei 0 °C nur relativ kurze Zeit haltbar, daher wird sie vor geplanten Umsetzungen immer frisch bereitet und innerhalb von zwei Stunden umgesetzt.

7.4.3 Silbertricyanmethanid

Unter Lichtausschluss und Rühren bei RT wird eine Lösung von 0.83 g (6.43 mmol) Kaliumtricyanmethanid in 10 mL destilliertem Wasser langsam mit einer Silbernitratlösung (1.05 g, 6.18 mmol $AgNO_3$; 35 mL destilliertes Wasser) versetzt. Unter Lichtausschluss wird die erhaltene Suspension 30 min bei RT weitergerührt. Danach filtriert man den entstandenen Niederschlag ab und wäscht ihn nacheinander mit je einmal 25 mL destilliertem Wasser, Ethanol und Diethylether. Abschließend trocknet man den erhaltenen Rückstand weiterhin unter Lichtausschluss zwei Stunden bei 40 °C im Hochvakuum. Ausbeute: 1.17 g (96 %) weißes Pulver. C_4AgN_3 (197.93): ber. C 24.27, N 21.23; gef. C 24.85, N 20.96.

7.4.4 Silbernitrocyanmethanid

Unter Lichtausschluss und Rühren bei RT wird eine Lösung von 0.60 g (4.83 mmol) Kaliumnitrocyanmethanid (zu dessen Darstellung siehe Abschnitt 7.6.2.1) in 25 mL destilliertem Wasser langsam mit einer Silbernitratlösung (0.80 g, 4.71 mmol $AgNO_3$; 30 mL destilliertes Wasser) versetzt. Unter Lichtausschluss wird die erhaltene Suspension 30 min bei RT weitergerührt. Danach filtriert man den entstandenen Niederschlag ab und wäscht ihn nacheinander mit je einmal 15 mL destilliertem Wasser, Ethanol und Diethylether. Abschließend trocknet man den erhaltenen Rückstand weiterhin unter Lichtausschluss eine halbe Stunde bei 40 °C im Hochvakuum. Ausbeute: 0.67 g (74 %) dunkelbraunes Pulver. $C_2HAgN_2O_2$ (192.91): ber. C 12.45, H 0.52, N 14.52; gef. C 12.83, H 0.71, N 14.16.

7.4.5 Silberdinitrosomethanid

Unter Lichtausschluss und Rühren bei RT wird eine Lösung von 0.67 g (5.98 mmol) Kaliumdinitrosomethanid (zu dessen Darstellung siehe Abschnitt 7.6.1.1) in 30 mL destilliertem Wasser langsam mit einer Silbernitratlösung (0.98 g, 5.77 mmol $AgNO_3$; 35 mL destilliertes Wasser) versetzt. Unter Lichtausschluss wird die erhaltene Suspension 30 min bei RT weitergerührt. Danach filtriert man den entstandenen Niederschlag ab und wäscht ihn nacheinander mit je einmal 20 mL destilliertem Wasser, Ethanol und Diethylether. Abschließend trocknet man den erhaltenen Rückstand weiterhin unter Lichtausschluss eine halbe Stunde bei 40 °C im Hochvakuum. Ausbeute: 0.94 g (90 %) dunkelrotbraunes Pulver. $CHAgN_2O_2$ (180.90): ber. C 6.64, H 0.56, N 15.49; gef. C 6.83, H 0.69, N 15.24.

7.4.6 Silbernitro(nitroso)cyanmethanid

Unter Rühren bei RT werden 0.83 g (5.42 mmol) Kaliumnitro(nitroso)cyanmethanid (zu dessen Darstellung siehe Abschnitt 7.6.3.1) in einer Mischung aus 25 mL absolutem Methanol und 25 mL absolutem Ethanol gelöst. Dieses Gemisch wird danach unter Lichtausschluss und Rühren bei RT mit einer Lösung von 0.92 g (5.42 mmol) Silbernitrat in 30 mL absolutem Methanol und 30 mL absolutem Ethanol versetzt, dabei fällt Kaliumnitrat aus. Unter Lichtausschluss wird die erhaltene Suspension eine halbe Stunde bei RT weitergerührt, dann der gebildete Niederschlag abfiltriert, das Filtrat im Hochvakuum eingeengt und der Rückstand eine halbe Stunde bei 40 °C im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 1.06 g (88 %) dunkelrotes Pulver. $C_2AgN_3O_3$ (221.91): ber. C 10.83, N 18.94; gef. C 11.27, N 18.62.

7.4.7 Kaliumdicyanmethanid

Unter Rühren bei RT wird einer Lösung von 1.76 g (26.6 mmol) Malondinitril in 30 mL Isopropanol langsam eine Lösung von 2.70 g (24.1 mmol) KO^{t}Bu in 30 mL Isopropanol zugetropft. Nach Zugabe von 200 mL Dichlormethan erhält man einen weißen Niederschlag, der zweimal mit 100 mL Dichlormethan gewaschen und danach zwei Stunden bei 40 °C im Hochvakuum getrocknet wird. Ausbeute: 2.19 g (87 %) farbloses Pulver. Raman (200 mW, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3068 (3), 2175 (10), 2122 (1), 1552 (0.5), 1343 (1), 1144 (8), 635 (1), 420 (0.5), 197 (3). ^{1}H-NMR ([D6]DMSO, 400 MHz, 25 °C): δ = 3.38 ppm (s, C-H). ^{13}C-NMR ([D6] DMSO, 101 MHz, 25 °C): δ = 130.6 (s, C-CN), –1.9 ppm (s, C-CN). ^{14}N-NMR ([D6]DMSO, 28.9 MHz, 25 °C): δ = –135 ppm (s, C-CN). C_3HN_2K (104.15): ber. C 34.60, H 0.97, N 26.90; gef. C 34.21, H 1.25, N 26.58.

7.5 Amide

7.5.1 Diformamid und Alkalidiformylamide

7.5.1.1 Synthese von Diformamid

In eine Suspension von 13.28 g (0.14 mol) technischem Natriumdiformylamid in 400 mL abs. Diethylether werden unter Rühren und Eiskühlung 4.70 L (0.21 mol) Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Diese Mischung wird dann weitere 3 h bei RT gerührt und danach abfiltriert. Man wäscht den Filterrückstand einmal mit 200 mL abs. Diethylether, vereinigt die Etherphasen und engt die Lösung am Rotationsverdampfer bis auf einen etherhaltigen Kristallbrei ein. Nach Zusatz von 60 mL abs. *n*-Hexan werden die farblosen Kristalle abfiltriert, mit abs. *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 6.95 g (68 %). Smp.: 44 °C, Sdp.: 198 °C. IR (KBr, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3262 (s), 2917 (m), 2898 (sh), 1745 (s), 1686 (vs), 1480 (m), 1412 (w), 1373/1347 (m), 1264 (m), 1188 (s), 1088/1041 (w), 796 (m), 649 (s), 527 (m). Raman (200 mW, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3256 (1), 2955 (2), 2934 (1), 1739/1719 (10), 1450 (1), 1431 (5), 1372/1359 (0.4), 1264 (1), 1192/1167 (0.4), 1090/1077 (0.5), 1038 (0.3), 769 (0.3), 547 (9), 231 (1), 142 (5). ^{1}H-NMR ([D6]DMSO, 400 MHz, 25 °C): δ = 11.16 (s, 1 H, N-H), 8.83 ppm (s, 2 H, CHO). ^{13}C-NMR ([D6]DMSO, 101 MHz, 25 °C): δ = 167.2 ppm (s, CHO). ^{14}N-NMR ([D6]DMSO, 28.9 MHz, 25 °C): δ = –207 ppm (s, $\Delta\nu^{1/2}$ = 507 Hz, N-CHO). MS (EI^{+}, 70 eV, > 5 %), *m*/*z* (%): 73 (95) [M], 45 (100) [M – CO], 44 (44) [M – CHO], 43 (15) [M – H – CHO], 29 (51) [CHO], 28 (23) [CO]. $C_2H_3NO_2$ (73.05): ber. C 32.88, H 4.14, N 19.17; gef. C 32.59, H 4.31, N 18.98.

Einkristallröntgenstrukturanalyse:

Summenformel: $C_2H_3NO_2$
Molekulare Masse: 73.05 g/mol
Kristallsystem: orthorhombisch
Raumgruppe: *P*ca2_1 (Nr. 29)
Abmessungen der Einheitszelle: *a* = 8.0885(3) Å, *b* = 4.7789(2) Å, *c* = 8.2554(3) Å
Zellvolumen: 319.11(2) $Å^3$
Z = 4

(Ausführliche kristallographische Daten befinden sich in Abschnitt 8.1 im Anhang.)

7.5.1.2 Synthese von Natriumdiformylamid

Zu einer eisgekühlten Lösung von 1.00 g (13.7 mmol) Diformamid in 25 mL abs. Tetrahydrofuran werden 0.72 g (13.3 mmol) Natriummethoxid gegeben und das heterogene Gemisch 6 h bei 0 °C gerührt. Nach dem Abfiltrieren wird der Filterrückstand nochmals mit abs. THF gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 1.23 g (97 %). Smp.: 242 °C, $T_{dec,onset}$ = 286 °C. IR (KBr, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2833 (m), 2716 (w), 1694 (s), 1591 (vs), 1388 (m), 1363 (s), 1291 (m), 1264 (m), 1089 (w), 778 (m), 605 (m). Raman (200 mW, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2862 (2), 2776 (2), 1677 (10), 1422 (3), 1405 (1), 1274 (1), 1261 (2), 1063 (1), 602 (8), 320 (2). ^{1}H-NMR ([D6]DMSO, 400 MHz, 25 °C): δ = 8.95 ppm (s, C<u>H</u>O). ^{13}C-NMR ([D6]DMSO, 101 MHz, 25 °C): δ = 181.3 ppm (s, <u>C</u>HO). ^{14}N-NMR ([D6]DMSO, 28.9 MHz, 25 °C): δ = –128 ppm (s, $\Delta\nu^{1/2}$ = 1301 Hz, <u>N</u>-CHO). MS (FAB^-, Xenon, 6 keV, *m*-NBA-Matrix), *m*/*z* (%): 72 (3) [M], 73 (2) [M + H]. $C_2H_2NNaO_2$ (95.03): ber. C 25.28, H 2.12, N 14.74; gef. C 24.85, H 2.21, N 14.25.

7.5.1.3 Synthese von Lithiumdiformylamid

Zu einer eisgekühlten Lösung von 1.50 g (20.5 mmol) Diformamid in 25 mL abs. Tetrahydrofuran werden 1.60 g (20.0 mmol) Lithium-*tert.*-butoxid gegeben und das heterogene Gemisch 6 h bei 0 °C gerührt. Nach dem Abfiltrieren wird der Filterrückstand nochmals mit abs. THF gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 1.48 g (94 %). $T_{dec,onset}$ = 175 °C. IR (KBr, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2856 (w), 2747 (vw), 1694 (vs), 1604 (vs), 1386 (s), 1370 (s), 1287 (m), 1263 (m), 1055 (w), 785 (m), 618 (m). Raman (200 mW, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2847 (1), 2766 (2), 1747/1709 (10), 1415 (2), 1313/1308 (1), 1268 (1), 1048 (1), 616 (4), 339 (1). ^{1}H-NMR ([D6]DMSO, 400 MHz, 25 °C): δ = 8.95 ppm (s, C<u>H</u>O). ^{13}C-NMR ([D6]DMSO, 101 MHz, 25 °C): δ = 181.3 ppm (s, <u>C</u>HO). ^{14}N-NMR ([D6]DMSO, 28.9 MHz, 25 °C): δ = –128 ppm (s, $\Delta\nu^{1/2}$ = 1301 Hz, <u>N</u>-CHO). MS (FAB^-, Xenon, 6 keV, *m*-NBA-Matrix), *m*/*z* (%): 72 (5) [M], 73 (3) [M + H]. $C_2H_2LiNO_2$ (78.98): ber. C 30.41, H 2.55, N 17.73; gef. C 31.35, H 3.22, N 16.58.

7.5.1.4 Synthese von Kaliumdiformylamid

Zu einer eisgekühlten Lösung von 1.20 g (16.4 mmol) Diformamid in 25 mL abs. Tetrahydrofuran werden 1.10 g (15.7 mmol) Kaliummethoxid gegeben und das heterogene Gemisch 6 h

bei 0 °C gerührt. Nach dem Abfiltrieren wird der Filterrückstand nochmals mit abs. THF gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 1.62 g (93 %). Smp.: 237 °C, $T_{dec,onset}$ = 384 °C. IR (KBr, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2838 (w), 2771 (w), 1698 (s), 1560 (vs), 1387 (m), 1349 (m), 1282 (s), 1251 (m), 1130 (w), 740 (m), 610 (m). Raman (200 mW, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2853 (1), 2771 (2), 1668 (10), 1421 (3), 1409 (1), 1294 (1), 1258 (2), 1051 (1), 593 (8), 317 (2). ^{1}H-NMR ([D6]DMSO, 400 MHz, 25 °C): δ = 8.95 ppm (s, C<u>H</u>O). ^{13}C-NMR ([D6]DMSO, 101 MHz, 25 °C): δ = 181.3 ppm (s, <u>C</u>HO). ^{14}N-NMR ([D6]DMSO, 28.9 MHz, 25 °C): δ = –128 ppm (s, $\Delta\nu^{1/2}$ = 1301 Hz, <u>N</u>-CHO). MS (FAB^-, Xenon, 6 keV, *m*-NBA-Matrix), *m*/*z* (%): 72 (2) [M], 73 (2) [M + H]. $C_2H_2KNO_2$ (111.14): ber. C 21.61, H 1.81, N 12.60; gef. C 21.22, H 1.70, N 12.09.

Für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von reinem Kaliumdiformylamid konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht erhalten werden. Stattdessen ließen sich allerdings Kaliumdiformylamid-18-Krone-6-Kristalle züchten, indem man ein Gemisch aus 0.28 g (2.52 mmol) Kaliumdiformylamid, 0.66 g (2.50 mmol) 18-Krone-6 und 50 mL abs. Tetrahydrofuran 15 min unter Rühren zum Rückfluss erhitzt und die erhaltene Mischung abfiltriert. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Abkühlen farblose Kristalle von Kaliumdiformylamid-18-Krone-6 ab. $C_{14}H_{26}KNO_8$ (375.46): ber. C 44.79, H 6.98, N 3.73; gef. C 44.98, H 7.21, N 3.42.

Einkristallröntgenstrukturanalyse:

Summenformel: $C_{14}H_{26}KNO_8$
Molekulare Masse: 375.46 g/mol
Kristallsystem: orthorhombisch
Raumgruppe: $P2_12_12_1$ (Nr. 19)
Abmessungen der Einheitszelle: a = 8.190(7) Å, b = 10.764(5) Å, c = 21.173(8) Å
Zellvolumen: 1866.6(19) $Å^3$
Z = 4

(Ausführliche kristallographische Daten befinden sich in Abschnitt 8.2 im Anhang.)

7.5.2 Alkaliformylcyanamide, Silber- und Phenylformylcyanamid

7.5.2.1 Synthese von Natriumformylcyanamid

Zu einer eisgekühlten Lösung von 1.29 g (23.8 mmol) Natriummethoxid in 40 mL abs. Methanol wird langsam unter Rühren eine Lösung von 1.00 g (23.8 mmol) Cyanamid in 10 mL abs. Methanol getropft. Diese Reaktionsmischung wird dann noch eine halbe Stunde bei 0 °C gerührt und danach zum Sieden erhitzt. Dem siedenden Gemisch werden 5.80 mL (5.34 g, 72.0 mmol) Ethylformiat durch den Rückflusskühler zugetropft. Anschließend wird diese Reaktionsmischung noch drei Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Einengen der Reaktionslösung wird der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 2.15 g (98 %). Smp.: 253 °C, $T_{dec,onset}$ = 301 °C. IR (KBr, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2882 (w), 2207 (s), 1597 (vs), 1384 (m), 1320 (s), 1086 (m), 963 (w), 638 (w), 608 (m), 524 (m). Raman (200 mW, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2882 (3), 2180 (10), 1578 (4), 1383 (3), 1329/1300 (4), 984 (3), 843 (3), 613 (1), 522 (1), 216 (4), 132 (5). ^{1}H-NMR ([D6]DMSO, 400 MHz, 25 °C): δ = 8.49 ppm (s, C<u>H</u>O). ^{13}C-NMR ([D6]DMSO, 101 MHz, 25 °C): δ = 172.9 (s, <u>C</u>HO), 123.4 ppm (s, <u>C</u>N). ^{14}N-NMR ([D6]DMSO, 28.9 MHz, 25 °C): δ = –190 (s, $\Delta\nu^{1/2}$ = 1156 Hz, C<u>N</u>), –245 ppm (s, $\Delta\nu^{1/2}$ = 1927 Hz, <u>N</u>-CHO). MS (FAB^-, Xenon, 6 keV, *m*-NBA-Matrix), *m*/*z* (%): 69 (27) [M]. C_2HN_2NaO (92.03): ber. C 26.10, H 1.10, N 30.44; gef. C 25.86, H 1.21, N 29.91.

7.5.2.2 Synthese von Lithiumformylcyanamid

Zu einer eisgekühlten Lösung von 1.90 g (23.8 mmol) Lithium-*tert.*-butoxid in 40 mL absolutem Methanol wird langsam unter Rühren eine Lösung von 1.00 g (23.8 mmol) Cyanamid in 10 mL abs. Methanol getropft. Dieses Gemisch wird dann noch eine halbe Stunde bei 0 °C gerührt und danach zum Sieden erhitzt. Der siedenden Mischung werden 5.80 mL (5.34 g, 72.0 mmol) Ethylformiat durch den Rückflusskühler zugetropft. Anschließend wird dieses Reaktionsgemisch noch drei Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Einengen der Reaktionslösung wird der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 1.72 g (95 %). $T_{dec,onset}$ = 194 °C. IR (KBr, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2896 (w), 2202 (s), 1589 (vs), 1388 (m), 1334 (s), 1090 (w), 1001 (w), 640 (w), 600 (m), 540 (m). Raman (200 mW, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2910 (2), 2210 (10), 1594/1573 (2), 1384 (3), 1328 (9), 1006 (2), 864 (3), 617 (1), 604 (1), 543 (1), 262 (9), 158 (4). ^{1}H-NMR ([D6]DMSO, 400 MHz, 25 °C): δ = 8.49 ppm (s, C<u>H</u>O). ^{13}C-NMR ([D6]DMSO, 101 MHz, 25 °C): δ = 172.9 (s, <u>C</u>HO), 123.4 ppm (s, <u>C</u>N). ^{14}N-NMR ([D6] DMSO, 28.9 MHz, 25 °C): δ = –190 (s, $\Delta\nu^{1/2}$ = 1156 Hz, C<u>N</u>), –245 ppm (s, $\Delta\nu^{1/2}$ = 1927 Hz,

N-CHO). MS (FAB⁻, Xenon, 6 keV, *m*-NBA-Matrix), *m*/*z* (%): 69 (21) [M]. C_2HLiN_2O (75.98): ber. C 31.62, H 1.33, N 36.87; gef. C 32.46, H 1.87, N 35.94.

7.5.2.3 Synthese von Kaliumformylcyanamid

Zu einer eisgekühlten Lösung von 1.67 g (23.8 mmol) Kaliummethoxid in 40 mL abs. Methanol wird langsam unter Rühren eine Lösung von 1.00 g (23.8 mmol) Cyanamid in 10 mL abs. Methanol getropft. Das Reaktionsgemisch wird dann noch eine halbe Stunde bei 0 °C gerührt und danach zum Sieden erhitzt. Der siedenden Mischung werden 5.80 mL (5.34 g, 72.0 mmol) Ethylformiat durch den Rückflusskühler zugetropft. Anschließend wird dieses Gemisch noch drei Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Einengen der Reaktionslösung wird der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 2.49 g (97 %). Smp.: 182 °C, $T_{dec,onset}$ = 259 °C. IR (KBr, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2857 (m), 2196 (s), 1622 (vs), 1402 (m), 1313 (s), 1080 (s), 930 (w), 642 (m), 592 (m), 553 (w). Raman (200 mW, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2857 (3), 2178/2142 (9), 1606/1592 (2), 1402 (5), 1330/1306 (1), 1001 (1), 882 (1), 642 (10), 611 (1), 230 (4), 140 (3). ^{1}H-NMR ([D6]DMSO, 400 MHz, 25 °C): δ = 8.49 ppm (s, CHO). ^{13}C-NMR ([D6]DMSO, 101 MHz, 25 °C): δ = 172.9 (s, CHO), 123.4 ppm (s, CN). ^{14}N-NMR ([D6]DMSO, 28.9 MHz, 25 °C): δ = –190 (s, $\Delta\nu^{1/2}$ = 1156 Hz, CN), –245 ppm (s, $\Delta\nu^{1/2}$ = 1927 Hz, N-CHO). MS (FAB⁻, Xenon, 6 keV, *m*-NBA-Matrix), *m*/*z* (%): 69 (24) [M]. C_2HKN_2O (108.14): ber. C 22.21, H 0.93, N 25.90; gef. C 21.92, H 1.29, N 26.51.

Für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von reinem Kaliumformylcyanamid konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht erhalten werden. Stattdessen ließen sich allerdings Kaliumformylcyanamid-18-Krone-6-Kristalle züchten, indem man eine Mischung aus 0.27 g (2.50 mmol) Kaliumformylcyanamid, 0.66 g (2.50 mmol) 18-Krone-6 und 50 mL abs. Tetrahydrofuran 15 min unter Rühren zum Rückfluss erhitzt und die erhaltene Mischung abfiltriert. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Abkühlen farblose Kristalle von Kaliumformylcyanamid-18-Krone-6 ab. $C_{14}H_{25}KN_2O_7$ (372.46): ber. C 45.15, H 6.77, N 7.52; gef. C 45.83, H 7.29, N 7.03.

Einkristallröntgenstrukturanalyse:

Summenformel: $C_{14}H_{25}KN_2O_7$
Molekulare Masse: 372.46 g/mol

Kristallsystem: monoklin

Raumgruppe: *P*c (Nr. 7)

Abmessungen der Einheitszelle: a = 8.2266(13) Å, b = 14.314(2) Å, c = 8.1294(14) Å, α = 90.00 °, β = 99.629(14) °, γ = 90.00 °

Zellvolumen: 943.8(3) Å^3

Z = 2

(Ausführliche kristallographische Daten befinden sich in Abschnitt 8.3 im Anhang.)

7.5.2.4 Synthese von Silberformylcyanamid

Unter Rühren, Lichtausschluss und Kühlung auf 0 °C werden zu einer Lösung aus 0.90 g (5.30 mmol) Silbernitrat und 2 Tropfen konzentrierter Salpetersäure in 40 mL destilliertem Wasser 0.50 g (5.43 mmol) Natriumformylcyanamid in einer Portion gegeben. Dieses Gemisch lässt man dann 15 Minuten unter Lichtausschluss und Kühlung auf 0 °C weiterrühren. Weiterhin unter Lichtausschluss wird der erhaltene Niederschlag abfiltriert, mit je 25 mL destilliertem Wasser, Ethanol und Diethylether gewaschen und der Filterrückstand dann 30 Minuten im Hochvakuum getrocknet. Danach wird unter Lichtausschluss mit abs. Diethylether aufgeschlämmt, der Diethylether im Hochvakuum entfernt und das weiße Silberformylcyanamidpulver eine Stunde im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 0.89 g (95 %). IR (ATR, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2894 (w), 2184 (s), 1614 (s), 1396 (w), 1292 (m), 1084 (w). Raman (100 mW, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2916 (2), 2181 (10), 1598 (2), 1390 (2), 1319 (1), 634 (6), 607 (1), 556 (1), 236 (3). C_2HAgN_2O (176.91): ber. C 13.58, H 0.57, N 15.83; gef. C 13.72, H 0.72, N 16.06.

7.5.2.5 Synthese von Phenylformylcyanamid

Zu einer Lösung von 3.18 g (0.02 mol) Kaliumphenylformylamid in 50 mL abs. Acetonitril tropft man unter kräftigem Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 2.12 g (0.02 mol) Bromcyan in 20 mL abs. Acetonitril, wobei sich die Reaktionsmischung etwas erwärmt. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird nach Abkühlung auf Raumtemperatur weitere 16 h gerührt. Nach Abfiltration des entstandenen Kaliumbromids entfernt man im Hochvakuum das Lösungsmittel, der gelbe Rückstand wird mehrmals aus abs. Chloroform umkristallisiert. Ausbeute: 1.58 g (54 %). Smp.: 55 °C, Sdp.: 195 °C. IR (ATR, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3066 (w), 2953 (w), 2908 (w), 2265/2229 (m), 1664 (vs), 1592 (m), 1490 (s), 1386 (w), 1346 (m), 1182 (s), 1149 (s), 1125 (m), 1072 (m), 1012 (m), 1002 (w), 965 (w), 918 (w), 725 (s), 639 (m). Raman

(200 mW, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3067 (7), 2985 (8), 2906 (1), 2262/2237 (2), 1756 (4), 1596 (5), 1498 (0.5), 1438 (1), 1341 (3), 1341 (3), 1179 (1), 1160 (1), 1124 (0.5), 1026 (2), 1002 (10), 937 (1), 912 (0.5), 748 (3), 614 (1), 539 (3), 483 (1). ^{1}H-NMR ([D1]$CDCl_3$, 400 MHz, 25 °C): δ = 9.02 (s, 1H, C<u>H</u>O), 7.50 - 7.18 ppm (m, 5H, Ph). ^{13}C-NMR ([D1]$CDCl_3$, 101 MHz, 25 °C): δ = 163.5 (s, <u>C</u>HO), 130.7 (s, Ph, ipso), 129.7 (s, Ph, para), 129.4 (s, Ph, meta), 127.3 (s, Ph, ortho), 116.3 ppm (s, <u>C</u>N). ^{14}N-NMR ([D1]$CDCl_3$, 28.9 MHz, 25 °C): δ = –159 (s, $\Delta\nu^{1/2}$ = 445 Hz, C<u>N</u>), –203 ppm (s, $\Delta\nu^{1/2}$ = 792 Hz, <u>N</u>-CHO). MS (EI^+, 70 eV, > 0.5 %), *m*/*z* (%): 146 (1) [M], 121 (100) [M – CN + H], 118 (5) [M – CO], 92 (9) [M – CN – CO], 77 (16) [M – N(CHO)CN]. $C_8H_6N_2O$ (146.15): ber. C 65.75, H 4.14, N 19.17; gef. C 65.86, H 4.25, N 18.92.

7.5.3 Alkali- und Phenyldicyanamide

7.5.3.1 Synthese von Lithiumdicyanamid

Eine Mischung aus 33.8 g (0.38 mol) Natriumdicyanamid und 15.0 g (0.35 mmol) Lithiumchlorid wird zweimal mit je 100 mL abs. THF aufgeschlämmt und das THF anschließend im Hochvakuum jeweils wieder entfernt, um die Salzmischung zu trocknen. Danach werden zu der Salzmischung 200 mL abs. THF gegeben und diese Reaktionsmischung dann 3 Tage unter Rühren zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wird der Rückstand abfiltriert, welcher dann zur Ausbeuteerhöhung einen Tag einer Soxlethextraktion mit 100 mL abs. THF unterworfen wird. Danach werden Filtrat und Extrakt vereinigt und im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wird im Hochvakuum einen Tag bei 110 °C getrocknet. Ausbeute: 23.8 g (93 %, vgl. Literatur[14b]: 88 %). $T_{trim,onset}$ = 263 °C. IR (KBr, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3082 (w), 2308 (s), 2221 (s), 2163 (vs), 1374/1343 (s), 925 (m), 667 (s), 542 (s), 510 (vs). Raman (200 mW, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2235 (10), 2157 (2), 939 (1), 670 (1), 548 (1), 224 (4). ^{13}C-NMR (THF, 101 MHz, 25 °C): δ = 118.9 ppm (s, <u>C</u>N). ^{14}N-NMR (THF, 28.9 MHz, 25 °C): δ = –231 (s, $\Delta\nu^{1/2}$ = 1927 Hz, N-C<u>N</u>), –382 ppm (s, $\Delta\nu^{1/2}$ = 1284 Hz, <u>N</u>-CN). MS (FAB^-, Xenon, 6 keV, *m*-NBA-Matrix), *m*/*z* (%): 66 (87) [M]. C_2LiN_3 (72.98): ber. C 32.91, N 57.58; gef. C 33.10, N 56.93.

Für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von reinem Lithiumdicyanamid konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht erhalten werden. Stattdessen ließen sich allerdings Kristalle von Lithiumdicyanamid-TMEDA züchten, indem man eine Mischung aus 0.27 g (2.50 mmol) Lithiumdicyanamid, 0.66 g (2.50 mmol) *N*,*N*,*N'*,*N'*-Tetramethylethylendiamin und 50 mL abs. Tetrahydrofuran 15 min unter Rühren zum Rückfluss erhitzt und die erhaltene

Mischung abfiltriert. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Abkühlen farblose Lithiumdicyanamid-TMEDA-Kristalle ab. $C_8H_{16}LiN_5$ (189.19): ber. C 50.79, H 8.52, N 37.02; gef. C 51.07, H 8.91, N 36.54.

Einkristallröntgenstrukturanalyse:

Summenformel: $C_8H_{16}LiN_5$
Molekulare Masse: 189.19 g/mol
Kristallsystem: monoklin
Raumgruppe: $P2_1/c$ (Nr. 14)
Abmessungen der Einheitszelle: a = 10.1307(12) Å, b = 8.1332(6) Å, c = 14.8689(18) Å,
α = 90.00 °, β = 106.672(14) °, γ = 90.00 °
Zellvolumen: 1173.6(2) $Å^3$
Z = 4

(Ausführliche kristallographische Daten befinden sich in Abschnitt 8.4 im Anhang.)

7.5.3.2 Synthese von Kaliumdicyanamid

Eine Mischung aus 2.02 g (7.70 mmol) Kaliumhexahydroxyantimonat, 0.10 g (0.72 mmol) Kaliumcarbonat und 60 mL destilliertem Wasser wird so lange unter Rühren zum Sieden erhitzt bis alles gelöst ist. Dann gibt man zu diesem noch heißen Gemisch unter Rühren ohne Heizen eine Lösung von 0.68 g (7.70 mmol) Natriumdicyanamid in 20 mL destilliertem Wasser. Natriumhexahydroxyantimonat fällt aus. Die erhaltene Suspension wird noch einmal unter Rühren kurz zum Sieden erhitzt und danach auf 7 °C abgekühlt. Der Niederschlag wird dann abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingeengt (55 °C, 50 mbar). Der erhaltene Rückstand wird 12 h im Hochvakuum bei 50 °C getrocknet und dann aus 200 mL abs. Methanol umkristallisiert. Das erhaltene Kaliumdicyanamid wird danach einen Tag im Hochvakuum bei 100 °C getrocknet. Ausbeute: 0.72 g (89 %). Smp.: 232 °C, $T_{trim,onset}$ = 311 °C. IR (KBr, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3176 (w), 3041 (m), 2260 (s), 2214 (s), 2139 (vs), 1322 (s), 915 (s), 666 (m), 547 (m), 525 (s). Raman (200 mW, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2212 (10), 2176/2158 (2), 914 (2), 666 (2), 544 (1), 192 (4). ^{13}C-NMR ([D2]D_2O, 101 MHz, 25 °C): δ = 120.4 ppm (s, <u>C</u>N). ^{14}N-NMR ([D2]D_2O, 28.9 MHz, 25 °C): δ = –221 (s, $\Delta\nu^{1/2}$ = 1839 Hz, N-C<u>N</u>), –389 ppm (s, $\Delta\nu^{1/2}$ = 1165 Hz, <u>N</u>-CN). MS (FAB^-, Xenon, 6 keV, *m*-NBA-Matrix), *m*/*z* (%): 66 (82) [M]. C_2KN_3 (105.14): ber. C 22.85, N 39.96; gef. C 23.46, N 39.08.

7.5.3.3 Synthese von Phenyldicyanamid

Zu einer Suspension von 3.12 g (0.02 mol) Kaliumphenylcyanamid in 50 mL abs. Acetonitril tropft man unter kräftigem Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 2.12 g (0.02 mol) Bromcyan in 20 mL abs. Acetonitril, wobei sich das Reaktionsgemisch etwas erwärmt. Die erhaltene Reaktionsmischung wird nach Abkühlung auf Raumtemperatur weitere 16 Stunden gerührt. Nach Abfiltration des entstandenen Kaliumbromids entfernt man im Hochvakuum das Lösungsmittel. Der gelbe Rückstand wird mehrmals aus abs. Chloroform umkristallisiert. Ausbeute: 1.67 g (58 %). Smp.: 92 °C (vgl. Smp.: 81 °C),[46] Sdp.: 187 °C. IR (ATR, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3059 (w), 2961 (w), 2264 (m), 2230 (s), 1563 (s), 1490 (vs), 1347 (s), 1262 (s), 1237 (vs), 1182 (m), 1025 (w), 1003 (w), 902 (w), 748 (s), 638 (m). Raman (200 mW, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3066 (7), 2984 (3), 2262 (10), 2225 (2), 1592 (4), 1462 (1), 1240 (6), 1183 (2), 1035 (1), 1001 (7), 898 (1), 752 (1), 633 (2), 526 (1). ^{1}H-NMR ([D1]$CDCl_3$, 400 MHz, 25 °C): δ = 7.53 - 7.29 ppm (m, 5H, Ph). ^{13}C-NMR ([D1]$CDCl_3$, 101 MHz, 25 °C): δ = 133.4 (s, Ph, ipso), 130.4 (s, Ph, meta), 127.5 (s, Ph, para), 116.1 (s, Ph, ortho), 103.5 ppm (s, C<u>N</u>). ^{14}N-NMR ([D1]$CDCl_3$, 28.9 MHz, 25 °C): δ = –154 (s, $\Delta\nu^{1/2}$ = 550 Hz, C<u>N</u>), –323 ppm (s, $\Delta\nu^{1/2}$ = 852 Hz, Ph-<u>N</u>). MS (EI^+, 70 eV, > 5 %), *m*/*z* (%): 143 (100) [M], 117 (9) [M – CN], 91 (30) [M – 2 CN], 77 (100) [M – $N(CN)_2$]. $C_8H_5N_3$ (143.15): ber. C 67.13, H 3.52, N 29.35; gef. C 67.44, H 3.42, N 29.64.

Einkristallröntgenstrukturanalyse:

Summenformel: $C_8H_5N_3$
Molekulare Masse: 143.15 g/mol
Kristallsystem: monoklin
Raumgruppe: $P2_1/c$ (Nr. 14)
Abmessungen der Einheitszelle: a = 7.4864(7) Å, b = 6.0980(4) Å, c = 15.5461(16) Å,
α = 90.00 °, β = 94.556(4) °, γ = 90.00 °
Zellvolumen: 707.47(11) $Å^3$
Z = 4

(Ausführliche kristallographische Daten befinden sich in Abschnitt 8.5 im Anhang.)

7.5.3.4 Versuch der Darstellung von Phenylcyanocarbodiimid

Zu einer Suspension von 2.36 g (0.02 mol) Dinatriumcyanamid in 50 mL abs. Acetonitril tropft man unter kräftigem Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 3.48 g (0.02 mol) Phenylisocyaniddichlorid in 20 mL abs. Acetonitril. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird die erhaltene Reaktionsmischung weitere 30 Stunden gerührt. Nach Abfiltration des entstandenen gelben Niederschlages wird das Filtrat im Hochvakuum eingeengt. Es verblieb kein Rückstand. Als einziges Produkt der Umsetzung erhielt man den gelben amorphen Filterrückstand, der nach eintägiger Trocknung bei 60 °C im Hochvakuum 5.31 g wog und sich darüber hinaus nicht näher charakterisieren ließ.

7.5.4 Alkalinitrocyanamide und Bariumnitrocyanamid

7.5.4.1 Synthese von Natriumnitrocyanamid

Zu einer siedenden Suspension von 2.00 g (14.8 mmol) *S*-Methyl-*N*-nitroisothioharnstoff in 40 mL Isopropanol gibt man unter Rühren in einer Portion eine Lösung von 0.59 g (14.8 mmol) Natriumhydroxid in 5 mL destilliertem Wasser. Diese Reaktionsmischung wird 40 Minuten unter Rühren am Sieden gehalten, dann nach Abkühlung auf Raumtemperatur mit Salzsäure (2 N) neutralisiert und im Vakuum eingeengt und getrocknet. Der Rückstand wird einmal aus abs. Aceton umkristallisiert und das erhaltene reine Natriumnitrocyanamid danach einen Tag bei 60 °C im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 1.44 g (89 %). Smp.: 203 °C, $T_{dec,onset}$ = 254 °C. IR (ATR, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2196 (s), 1450 (s), 1287 (vs), 1178/1168 (m), 984/967 (w), 776 (w), 764 (m), 545 (m), 511 (m). Raman (200 mW, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2192 (10), 1466 (1), 1319 (2), 1181 (3), 967 (6), 774 (5), 610 (2), 547 (1), 515 (2), 230 (2), 135 (3). ^{13}C-NMR ([D6]DMSO, 101 MHz, 25 °C): δ = 116.7 ppm (s, C<u>N</u>). ^{14}N-NMR ([D6]DMSO, 28.9 MHz, 25 °C): δ = –2 (s, $\Delta\nu^{1/2}$ = 23 Hz, N-<u>N</u>O_2), –165 (s, $\Delta\nu^{1/2}$ = 407 Hz, <u>N</u>-NO_2), –178 ppm (s, $\Delta\nu^{1/2}$ = 211 Hz, C<u>N</u>). MS (FAB^-, Xenon, 6 keV, *m*-NBA-Matrix), *m*/*z* (%): 86 (78) [M]. CN_3NaO_2 (109.02): ber. C 11.02, N 38.54; gef. C 10.78, N 38.03.

Einkristallröntgenstrukturanalyse:

Summenformel: CN_3NaO_2
Molekulare Masse: 109.02 g/mol
Kristallsystem: monoklin
Raumgruppe: $P2_1/n$ (Nr. 14)

Abmessungen der Einheitszelle: a = 3.5888(4) Å, b = 15.414(2) Å, c = 6.7803(7) Å,
α = 90.00 °, β = 101.035(13) °, γ = 90.00 °
Zellvolumen: 368.14(8) Å^3
Z = 4

(Ausführliche kristallographische Daten befinden sich in Abschnitt 8.6 im Anhang.)

7.5.4.2 Synthese von Lithiumnitrocyanamid

Zu einer siedenden Suspension von 2.20 g (16.3 mmol) *S*-Methyl-*N*-nitroisothioharnstoff in 40 mL Isopropanol gibt man unter Rühren in einer Portion eine Lösung von 0.39 g (16.3 mmol) Lithiumhydroxid in 5 mL destilliertem Wasser. Diese Reaktionsmischung wird 40 Minuten unter Rühren am Sieden gehalten, dann nach Abkühlung auf Raumtemperatur mit Salzsäure (2 N) neutralisiert und im Vakuum eingeengt und getrocknet. Der Rückstand wird dreimal aus abs. Aceton umkristallisiert und das erhaltene reine Lithiumnitrocyanamid danach vier Tage bei 60 °C im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 1.23 g (81 %). $T_{dec,onset}$ = 215 °C. IR (ATR, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2211 (s), 1438 (s), 1276 (vs), 1173 (m), 972 (w), 774 (w), 760 (w), 536 (m), 520 (m). Raman (200 mW, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2229 (10), 1540 (2), 1290 (1), 1173 (5), 982 (5), 778 (3), 622 (1), 537 (1), 506 (1), 227 (4), 151 (5). ^{13}C-NMR ([D6]DMSO, 101 MHz, 25 °C): δ = 116.7 ppm (s, CN). ^{14}N-NMR ([D6]DMSO, 28.9 MHz, 25 °C): δ = –2 (s, $\Delta\nu^{1/2}$ = 23 Hz, N-NO_2), –165 (s, $\Delta\nu^{1/2}$ = 407 Hz, N-NO_2), –178 ppm (s, $\Delta\nu^{1/2}$ = 211 Hz, CN). MS (FAB$^-$, Xenon, 6 keV, *m*-NBA-Matrix), *m*/*z* (%): 86 (80) [M]. $CLiN_3O_2$ (92.97): ber. C 12.92, N 45.20; gef. C 12.27, N 44.53.

7.5.4.3 Synthese von Cäsiumnitrocyanamid

Zu einer siedenden Suspension von 1.06 g (7.79 mmol) *S*-Methyl-*N*-nitroisothioharnstoff in 40 mL Isopropanol gibt man unter Rühren in einer Portion eine Lösung von 1.31 g (7.80 mmol) Cäsiumhydroxid-Monohydrat in 5 mL destilliertem Wasser. Diese Reaktionsmischung wird 40 Minuten unter Rühren am Sieden gehalten, dann nach Abkühlung auf Raumtemperatur mit Salzsäure (2 N) neutralisiert und im Vakuum eingeengt und getrocknet. Der Rückstand wird einmal aus absolutem Aceton umkristallisiert und das erhaltene reine Cäsiumnitrocyanamid danach einen Tag bei 60 °C im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 1.57 g (92 %). Smp.: 93 °C, $T_{dec,onset}$ = 312 °C. IR (ATR, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2178 (vs), 1430 (s), 1260 (s), 1160 (s), 960 (m), 772 (m), 764 (m), 548 (m), 512 (m). Raman (200 mW, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] =

2184 (10), 1441 (1), 1257 (1), 1166 (3), 958 (2), 766 (5), 599 (1), 509 (1), 226 (3). ^{13}C-NMR ([D6]DMSO, 101 MHz, 25 °C): δ = 116.7 ppm (s, C̲N). ^{14}N-NMR ([D6]DMSO, 28.9 MHz, 25 °C): δ = –2 (s, $\Delta\nu^{1/2}$ = 23 Hz, N-N̲O$_2$), –165 (s, $\Delta\nu^{1/2}$ = 407 Hz, N̲-NO$_2$), –178 ppm (s, $\Delta\nu^{1/2}$ = 211 Hz, CN̲). MS (FAB$^-$, Xenon, 6 keV, *m*-NBA-Matrix), *m*/*z* (%): 86 (77) [M]. $CCsN_3O_2$ (218.94): ber. C 5.49, N 19.19; gef. C 5.24, N 18.84.

7.5.4.4 Synthese von Bariumnitrocyanamid

Zu einer siedenden Suspension von 1.31 g (9.69 mmol) *S*-Methyl-*N*-nitroisothioharnstoff in 40 mL Isopropanol und 60 mL destilliertem Wasser gibt man unter Rühren 1.53 g (4.85 mmol) Bariumhydroxid-Octahydrat in fünf Portionen, zwischen denen jeweils ein zeitlicher Abstand von eineinhalb Stunden eingehalten wird. Diese Reaktionsmischung wird danach noch drei Stunden unter Rühren am Sieden gehalten, dann nach Abkühlung auf Raumtemperatur mit Salzsäure (2 N) neutralisiert und im Vakuum eingeengt und getrocknet. Der Rückstand wird einmal aus abs. Aceton umkristallisiert und das erhaltene reine Bariumnitrocyanamid danach einen Tag bei 60 °C im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 1.08 g (72 %). $T_{dec,onset}$ = 293 °C. IR (ATR, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2212 (s), 1418 (s), 1276 (vs), 1172 (m), 979 (m), 764 (m), 528 (m), 509 (m). Raman (200 mW, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2219 (9), 1529 (0.5), 1299 (1), 1177 (8), 982 (10), 766 (6), 623 (3), 532 (1), 498 (2), 221 (5), 143 (2). ^{13}C-NMR ([D6]DMSO, 101 MHz, 25 °C): δ = 116.7 ppm (s, C̲N). ^{14}N-NMR ([D6]DMSO, 28.9 MHz, 25 °C): δ = –2 (s, $\Delta\nu^{1/2}$ = 23 Hz, N-N̲O$_2$), –165 (s, $\Delta\nu^{1/2}$ = 407 Hz, N̲-NO$_2$), –178 ppm (s, $\Delta\nu^{1/2}$ = 211 Hz, CN̲). MS (FAB$^-$, Xenon, 6 keV, *m*-NBA-Matrix), *m*/*z* (%): 86 (81) [M]. $C_2BaN_6O_4$ (309.38): ber. C 7.76, N 27.16; gef. C 7.53, N 26.74.

7.6 Methanide

7.6.1 Alkalidinitrosomethanide und Tetramethylammonium-DNM

7.6.1.1 Synthese von Kaliumdinitrosomethanid

Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 3.44 g (35.8 mmol) Hydroxylammoniumnitrat und 1.92 g (17.9 mmol) Formamidiniumnitrat in 40 mL Methanol wird unter Rühren langsam eine Lösung von 4.02 g (35.8 mmol) KO^{t}Bu in 20 mL Methanol getropft. Diese Mischung wird dann 45 min zum Rückfluss erhitzt und heiß filtriert. Das auf Raumtemperatur abgekühlte Filtrat wird danach langsam zu einer auf 0 °C gekühlten und stark gerührten Lösung von 4.02 g (35.8 mmol) KO^{t}Bu in 20 mL Isopropanol in Gegenwart von Sauerstoff getropft. Der erhaltene blaue Niederschlag wird abfiltriert und dann aus absolutem Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 1.27 g (63 %) blaue Kristalle. $T_{dec,onset}$ = 168.6 °C. IR (KBr, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2989 (w), 1400 (sh), 1384 (s), 1293 (s), 1271 (s), 1244 (vs), 1185 (s), 1130 (vs), 858 (s), 628 (m). Raman (200 mW, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2990 (1), 1390 (3), 1306 (10), 1132 (2), 860 (0.5), 577 (8), 144 (2), 120 (3). UV-Vis (Methanol, λ_{max} in nm, [ε in cm^{-2} mmol^{-1}]): 679 [37], 503 [32], 331 [1503], 224 [118]. ^{1}H-NMR ([D6]DMSO, 400 MHz, 25 °C): δ = 8.68 ppm (s, C-H). ^{13}C-NMR ([D6]DMSO, 101 MHz, 25 °C): δ = 190.0 ppm (s, C-NO). ^{14}N-NMR ([D6]DMSO, 28.9 MHz, 25 °C): δ = 332 ppm (s, $\Delta\nu^{1/2}$ = 346 Hz, C-NO). MS (FAB$^-$, Xenon, 6 keV, *m*-NBA-Matrix), *m*/*z* (%): 226 (35) [M + *m*-NBA], 73 (30) [M]. MS (EI$^+$, 70 eV, > 5 %, Explosionsgase), *m*/*z* (%): 44 (100) [N_2O], 30 (77) [NO], 27 (5) [HCN]. $CHKN_2O_2$ (112.13): ber. C 10.71, H 0.90, N 24.98; gef. C 10.91, H 0.99, N 24.54.

Einkristallröntgenstrukturanalyse:

Summenformel: $CHKN_2O_2$
Molekulare Masse: 112.13 g/mol
Kristallsystem: tetragonal
Raumgruppe: $I\bar{4}2d$ (Nr. 122)
Abmessungen der Einheitszelle: a = 9.2329(12) Å, b = 9.2329(12) Å, c = 9.3868(9) Å,
Zellvolumen: 800.2(2) Å^3
Z = 8

(Ausführliche kristallographische Daten befinden sich in Abschnitt 8.7 im Anhang.)

7.6.1.2 Darstellung einer isopropanolischen Lithiumdinitrosomethanidlösung

Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 1.00 g (12.5 mmol) Lithium-*tert.*-butoxid in 20 mL Isopropanol wird so lange unter Rühren langsam die filtrierte grüne etherische Methylnitrosolsäurelösung aus Abschnitt 7.4.1 getropft, bis das erhaltene Gemisch bei der Tüpfelprobe mit pH-Indikatorpapier neutral reagiert. Abschließend wird die dunkelviolette Lithiumdinitrosomethanidlösung vom enthaltenen Diethylether mit einer Kältedestillation befreit.
Bei dem Versuch festes Lithiumdinitrosomethanid darzustellen wurde ein Drittel der isopropanolischen Lithiumdinitrosomethanidlösung im Hochvakuum bis zur Trockene eingeengt, dabei verblieb ein grüner unlöslicher Feststoff, der sich aufgrund seiner Zersetzlichkeit nicht näher charakterisieren ließ.
Zum qualitativen Nachweis des Dinitrosomethanidanions wird ein weiteres Drittel der isopropanolischen Lithiumdinitrosomethanidlösung mit 2 mL [D6]DMSO versetzt und dieses Gemisch im Hochvakuum fast vollständig eingeengt. Mit dem Rückstand wird dann eine ^{1}H-, eine ^{13}C- und eine ^{14}N-NMR-Messung durchgeführt. ^{1}H-NMR ([D6]DMSO, 400 MHz, 25 °C): δ = 8.68 ppm (s, C-H). ^{13}C-NMR ([D6]DMSO, 101 MHz, 25 °C): δ = 190.0 ppm (s, C-NO). ^{14}N-NMR ([D6]DMSO, 28.9 MHz, 25 °C): δ = 332 ppm (s, $\Delta\nu^{1/2}$ = 346 Hz, C-NO).

7.6.1.3 Synthese von Natriumdinitrosomethanid

Zu der filtrierten und auf 0 °C gekühlten grünen etherischen Methylnitrosolsäurelösung aus Abschnitt 7.4.1 wird unter Rühren langsam eine Lösung von 1.20 g (12.5 mmol) Natrium-*tert.*-butoxid in 10 mL Isopropanol getropft. Der erhaltene Niederschlag wird danach abfiltriert, mit absolutem Diethylether gewaschen und eine Stunde bei 40 °C im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 0.92 g (67 %, in Bezug auf in Abschnitt 7.4.1 verwendetes Kaliumdinitrosomethanid) hellblaues Pulver. IR (KBr, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2990 (w), 1402 (sh), 1386 (s), 1291 (s), 1276 (vs), 1245 (s), 1183 (s), 1164 (s), 1133 (vs), 858 (s), 629 (m). Raman (200 mW, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3025 (2), 1404 (4), 1305 (9), 1188 (1), 1111 (1), 856 (0.2), 581 (10), 141 (3), 117 (2). UV-Vis (Methanol, λ_{max} in nm, [ε in cm^{-2} mmol^{-1}]): 679 [37], 503 [32], 331 [1503], 224 [118]. ^{1}H-NMR ([D6]DMSO, 400 MHz, 25 °C): δ = 8.68 ppm (s, C-H). ^{13}C-NMR ([D6]DMSO, 101 MHz, 25 °C): δ = 190.0 ppm (s, C-NO). ^{14}N-NMR ([D6]DMSO, 28.9 MHz, 25 °C): δ = 332 ppm (s, $\Delta\nu^{1/2}$ = 346 Hz, C-NO). MS (FAB^{-}, Xenon, 6 keV, *m*-NBA-Matrix), *m*/*z* (%): 226 (26) [M + *m*-NBA], 73 (17) [M]. CHN_2NaO_2 (96.02): ber. C 12.51, H 1.05, N 29.17; gef. C 12.83, H 1.42, N 28.76.

7.6.1.4 Synthese von Cäsiumdinitrosomethanid

Zu der filtrierten und auf 0 °C gekühlten grünen etherischen Methylnitrosolsäurelösung aus Abschnitt 7.4.1 wird unter Rühren langsam eine Lösung von 2.10 g (12.5 mmol) Cäsiumhydroxid-Monohydrat in 10 mL Isopropanol getropft. Der blaue Niederschlag wird aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 2.18 g (74 % in Bezug auf in Abschnitt 7.4.1 verwendetes Kaliumdinitrosomethanid) blaue Kristalle. IR (KBr, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2980 (w), 1405 (sh), 1386 (s), 1290 (s), 1273 (s), 1245 (vs), 1168 (s), 1133 (vs), 858 (m), 629 (m). Raman (200 mW, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2971 (1), 1381 (4), 1302 (9), 1141 (1), 1119 (2), 872 (0.3), 572 (10), 148 (1), 124 (1). UV-Vis (Methanol, λ_{max} in nm, [ε in cm^{-2} $mmol^{-1}$]): 679 [37], 503 [32], 331 [1503], 224 [118]. ^{1}H-NMR ([D6]DMSO, 400 MHz, 25 °C): δ = 8.68 ppm (s, C-H). ^{13}C-NMR ([D6]DMSO, 101 MHz, 25 °C): δ = 190.0 ppm (s, C-NO). ^{14}N-NMR ([D6]DMSO, 28.9 MHz, 25 °C): δ = 332 ppm (s, $\Delta\nu^{1/2}$ = 346 Hz, C-NO). MS (FAB^-, Xenon, 6 keV, *m*-NBA-Matrix), *m*/*z* (%): 226 (33) [M + *m*-NBA], 73 (29) [M]. $CHCsN_2O_2$ (205.94): ber. C 5.83, H 0.50, N 13.60; gef. C 6.21, H 0.74, N 13.12.

Einkristallröntgenstrukturanalyse:

Summenformel: $CHCsN_2O_2$
Molekulare Masse: 205.94 g/mol
Kristallsystem: monoklin
Raumgruppe: $P2_1/c$ (Nr. 14)
Abmessungen der Einheitszelle: a = 4.6921(1) Å, b = 12.7144(3) Å, c = 7.8490(2) Å,
α = 90.00 °, β = 99.2655(12) °, γ = 90.00 °
Zellvolumen: 462.14(2) $Å^3$
Z = 4

(Ausführliche kristallographische Daten befinden sich in Abschnitt 8.8 im Anhang.)

7.6.1.5 Synthese von Tetramethylammoniumdinitrosomethanid

Zu der filtrierten und auf 0 °C gekühlten grünen etherischen Methylnitrosolsäurelösung aus Abschnitt 7.4.1 wird unter Rühren langsam eine Lösung von 2.27 g (12.5 mmol) Tetramethylammoniumhydroxid-Pentahydrat in 10 mL Isopropanol getropft. Der erhaltene Niederschlag wird danach abfiltriert, mit absolutem Diethylether gewaschen und eine Stunde bei 40 °C im

Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 1.52 g (72 %, in Bezug auf in Abschnitt 7.4.1 verwendetes Kaliumdinitrosomethanid) blauviolettes Pulver. IR (KBr, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3018 (m), 2960 (w), 2955 (w), 2917 (w), 1385 (s), 1273 (s), 1244 (s), 1170 (s), 1132 (vs), 858 (m), 629 (m). Raman (200 mW, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3028 (3), 2959 (1), 2956 (3), 2924 (1), 1371 (5), 1296 (10), 1135 (1), 569 (6), 159 (1), 124 (1). UV-Vis (Methanol, λ_{max} in nm, [ε in cm^{-2} $mmol^{-1}$]): 679 [37], 503 [32], 331 [1503], 224 [118]. ^{1}H-NMR ([D6]DMSO, 400 MHz, 25 °C): δ = 8.68 ppm (s, C-H). ^{13}C-NMR ([D6]DMSO, 101 MHz, 25 °C): δ = 190.0 ppm (s, C-NO). ^{14}N-NMR ([D6]DMSO, 28.9 MHz, 25 °C): δ = 332 ppm (s, $\Delta\nu^{1/2}$ = 346 Hz, C-NO). MS (FAB^-, Xenon, 6 keV, *m*-NBA-Matrix), *m*/*z* (%): 226 (31) [M + *m*-NBA], 73 (28) [M]. $C_5H_{13}N_3O_2$ (147.18): ber. C 40.81, H 8.90, N 28.55; gef. C 40.86, H 8.99, N 27.93.

7.6.2 Alkalinitrocyanmethanide und Tetramethylammonium-NtCM

7.6.2.1 Synthese von Kaliumnitrocyanmethanid

Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 2.30 g (20.5 mmol) Kalium-*tert*.-butoxid in 30 mL Isopropanol wird unter Rühren langsam eine Lösung von 1.81 g (21.0 mmol) Nitroacetonitril in 70 mL Diethylether getropft, die erhaltene Suspension 30 min bei 0 °C weitergerührt und der Niederschlag dann abfiltriert. Der Filterrückstand wird danach mit absolutem Diethylether gewaschen und eine Stunde bei 40 °C im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 2.06 g (81 %) hellbraunes Pulver. IR (KBr, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3084 (m), 2200 (s), 1471 (vs), 1342 (s), 1246 (s), 1082 (m), 975 (s), 742 (m), 723 (m), 660 (m), 556 (m), 515 (w), 439 (w). Raman (200 mW, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3086 (1), 2201 (10), 1466 (4), 1351 (1), 1250 (1), 1084 (2), 976 (2), 743 (0.6), 724 (1), 693 (1), 558 (2), 517 (1), 440 (1), 216 (3), 137 (2). ^{1}H-NMR ([D6]DMSO, 400 MHz, 25 °C): δ = 5.58 ppm (s, C-H). ^{13}C-NMR ([D6]DMSO, 101 MHz, 25 °C): δ = 120.6 (s, C-CN), 80.5 ppm (s, C-CN). ^{14}N-NMR ([D6]DMSO, 28.9 MHz, 25 °C): δ = –14 (s, $\Delta\nu^{1/2}$ = 31 Hz, C-NO_2), –117 ppm (s, $\Delta\nu^{1/2}$ = 456 Hz, C-CN). MS (FAB^-, Xenon, 6 keV, *m*-NBA-Matrix), *m*/*z* (%): 85 (76) [M]. $C_2HKN_2O_2$ (124.14): ber. C 19.35, H 0.81, N 22.57; gef. C 19.79, H 1.22, N 22.13.

7.6.2.2 Synthese von Cäsiumnitrocyanmethanid

Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 3.60 g (21.4 mmol) Cäsiumhydroxid-Monohydrat in 30 mL Isopropanol wird unter Rühren langsam eine Lösung von 1.87 g (21.7 mmol) Nitroacetonitril in 70 mL Diethylether getropft, die erhaltene Suspension 30 min bei 0 °C weitergerührt und der Niederschlag dann abfiltriert. Der Filterrückstand wird danach aus absolutem Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 3.92 g (84 %) braune Kristalle. $T_{dec,onset}$ = 240 °C. IR (KBr, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3121 (m), 2200 (s), 1469 (vs), 1344 (s), 1245 (s), 1083 (m), 979 (s), 741 (m), 717 (m), 640 (m), 554 (w), 515 (w), 435 (w). Raman (200 mW, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3117 (1), 2187 (10), 1452 (7), 1341 (1), 1239 (0.5), 1084 (2), 1025 (0.5), 980 (4), 745 (0.5), 716 (1), 552 (3), 513 (0.5), 442 (0.5), 204 (2), 189 (3), 126 (1). ^{1}H-NMR ([D6]DMSO, 400 MHz, 25 °C): δ = 5.58 ppm (s, C-H). ^{13}C-NMR ([D6]DMSO, 101 MHz, 25 °C): δ = 120.6 (s, C-CN), 80.5 ppm (s, C-CN). ^{14}N-NMR ([D6]DMSO, 28.9 MHz, 25 °C): δ = –14 (s, $\Delta\nu^{1/2}$ = 31 Hz, C-NO_2), –117 ppm (s, $\Delta\nu^{1/2}$ = 456 Hz, C-CN). MS (FAB^-, Xenon, 6 keV, *m*-NBA-Matrix), *m*/*z* (%): 85 (79) [M]. $C_2HCsN_2O_2$ (217.95): ber. C 11.02, H 0.46, N 12.85; gef. C 10.70, H 0.51, N 12.34.

Einkristallröntgenstrukturanalyse:

Summenformel: $C_2HCsN_2O_2$
Molekulare Masse: 217.95 g/mol
Kristallsystem: orthorhombisch
Raumgruppe: $P2_12_12_1$ (Nr. 19)
Abmessungen der Einheitszelle: *a* = 5.0922(2) Å, *b* = 8.1641(3) Å, *c* = 12.8016(6) Å,
Zellvolumen: 532.20(4) $Å^3$
Z = 4

(Ausführliche kristallographische Daten befinden sich in Abschnitt 8.9 im Anhang.)

7.6.2.3 Synthese von Tetramethylammoniumnitrocyanmethanid

Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 3.90 g (21.5 mmol) Tetramethylammoniumhydroxid-Pentahydrat in 40 mL Isopropanol wird unter Rühren langsam eine Lösung von 1.86 g (21.6 mmol) Nitroacetonitril in 90 mL Diethylether getropft, die erhaltene Suspension 30 min bei 0 °C weitergerührt und der Niederschlag dann abfiltriert. Der Filterrückstand wird danach mit absolutem Diethylether gewaschen und eine halbe Stunde bei 40 °C im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 2.67 g (78 %) braunes Pulver. IR (KBr, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3136 (w), 3019 (m), 2962 (w), 2914 (w), 2200 (vs), 1467 (vs), 1342 (s), 1246 (s), 1082 (m), 976 (s), 746 (m), 723 (m), 656 (m), 557 (m), 516 (w), 439 (w). Raman (200 mW, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3130 (1), 3030 (4), 2961 (2), 2927 (2), 2185 (10), 1462 (4), 1340 (2), 1248 (2), 1086 (4), 980 (8), 756 (5), 716 (4), 663 (3), 550 (6), 514 (3), 441 (3), 201 (3). ^{1}H-NMR ([D6]DMSO, 400 MHz, 25 °C): δ = 5.58 ppm (s, C-H). ^{13}C-NMR ([D6]DMSO, 101 MHz, 25 °C): δ = 120.6 (s, C-CN), 80.5 ppm (s, C-CN). ^{14}N-NMR ([D6]DMSO, 28.9 MHz, 25 °C): δ = –14 (s, $\Delta\nu^{1/2}$ = 31 Hz, C-NO_2), –117 ppm (s, $\Delta\nu^{1/2}$ = 456 Hz, C-CN). MS (FAB^-, Xenon, 6 keV, *m*-NBA-Matrix), *m*/*z* (%): 85 (82) [M]. $C_6H_{13}N_3O_2$ (159.19): ber. C 45.27, H 8.23, N 26.40; gef. C 44.60, H 8.16, N 25.77.

7.6.3 Alkalinitro(nitroso)cyanmethanide und $[Me_4N]^+NtNCM^-$

7.6.3.1 Synthese von Kaliumnitro(nitroso)cyanmethanid

Zu der filtrierten und auf 0 °C gekühlten gelben etherischen Cyanmethylnitrolsäurelösung aus Abschnitt 7.4.2 wird unter Rühren langsam eine Lösung von 1.40 g (12.5 mmol) Kalium-*tert.*-butoxid in 10 mL Isopropanol getropft. Der erhaltene rosarote Niederschlag wird dann abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 1.82 g (57 %, in Bezug auf in Abschnitt 7.4.2 verwendetes Nitroacetonitril) rote Kristalle. $T_{dec,onset}$ = 101.7 °C. IR (KBr, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2224 (m), 1509 (s), 1390 (m), 1351 (m), 1234 (vs), 1183 (m), 846 (vw), 776 (m), 747 (w), 541 (vw), 488 (vw). Raman (200 mW, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2225 (4), 1501 (3), 1400 (7), 1344 (10), 1258 (2), 1214 (9), 848/834 (2), 777 (1), 806 (1), 570 (0.5), 537 (1), 489 (0.3), 258 (1), 180 (2), 154 (1). UV-Vis (Methanol, λ_{max} in nm, [ε in cm^{-2} $mmol^{-1}$]): 489 [60], 328 [11055], 245 [5493]. ^{13}C-NMR ([D6]DMSO, 101 MHz, 25 °C): δ = 149.6 (s, C-CN), 119.5 ppm (s, C-CN). ^{14}N-NMR ([D6]DMSO, 28.9 MHz, 25 °C): δ = 265 (s, $\Delta\nu^{1/2}$ = 320 Hz, C-NO), –15 (s, $\Delta\nu^{1/2}$ = 80 Hz, C-NO_2), –107 ppm (s, $\Delta\nu^{1/2}$ = 240 Hz, C-CN). MS (FAB^-, Xenon, 6 keV, *m*-NBA-Matrix), *m*/*z* (%): 267 (27) [M + *m*-NBA], 114 (75) [M]. MS (EI^+, 70 eV, > 5 %,

Explosionsgase), *m*/*z* (%): 68 (6) [NC-CNO], 52 (28) [$(CN)_2$], 44 (100) [N_2O] und [CO_2], 30 (41) [NO], 28 (30) [CO]. $C_2KN_3O_3$ (153.14): ber. C 15.69, N 27.44; gef. C 16.05, N 27.12.

Einkristallröntgenstrukturanalyse:

Summenformel: $C_2KN_3O_3$
Molekulare Masse: 153.14 g/mol
Kristallsystem: monoklin
Raumgruppe: $P2_1/c$ (Nr. 14)
Abmessungen der Einheitszelle: a = 4.8112(3) Å, b = 7.5510(5) Å, c = 14.9095(10) Å,
α = 90.00 °, β = 93.086(4) °, γ = 90.00 °
Zellvolumen: 540.87(6) $Å^3$
Z = 4

(Ausführliche kristallographische Daten befinden sich in Abschnitt 8.10 im Anhang.)

7.6.3.2 Synthese von Cäsiumnitro(nitroso)cyanmethanid

Zu der filtrierten und auf 0 °C gekühlten gelben etherischen Cyanmethylnitrolsäurelösung aus Abschnitt 7.4.2 wird unter Rühren langsam eine Lösung von 2.10 g (12.5 mmol) Cäsiumhydroxid-Monohydrat in 10 mL Isopropanol getropft. Der erhaltene Niederschlag wird danach abfiltriert, mit absolutem Diethylether gewaschen und eine Stunde bei 40 °C im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 2.99 g (58 %, in Bezug auf in Abschnitt 7.4.2 verwendetes Nitroacetonitril) violettes Pulver. $T_{dec,onset}$ = 102 °C. IR (KBr, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2218 (m), 1485/1470 (s), 1380 (m), 1349 (m), 1233 (vs), 1192/1176 (vs), 825 (w), 772 (m), 749 (m), 536 (w), 486 (w). Raman (200 mW, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2219 (3), 1490/1471 (2), 1390 (10), 1349 (9), 1239 (2), 1208/1177 (3), 840/828 (3), 774 (1), 773 (1), 539 (2), 487 (1), 258 (3), 173 (4). UV-Vis (Methanol, λ_{max} in nm, [ε in cm^{-2} $mmol^{-1}$]): 489 [60], 328 [11055], 245 [5493]. ^{13}C-NMR ([D6]DMSO, 101 MHz, 25 °C): δ = 149.6 (s, C-CN), 119.5 ppm (s, C-CN). ^{14}N-NMR ([D6] DMSO, 28.9 MHz, 25 °C): δ = 265 (s, $\Delta\nu^{1/2}$ = 320 Hz, C-NO), –15 (s, $\Delta\nu^{1/2}$ = 80 Hz, C-NO_2), –107 ppm (s, $\Delta\nu^{1/2}$ = 240 Hz, C-CN). MS (FAB^-, Xenon, 6 keV, *m*-NBA-Matrix), *m*/*z* (%): 267 (23) [M + *m*-NBA], 114 (71) [M]. $C_2CsN_3O_3$ (246.95): ber. C 9.73, N 17.02; gef. C 9.77, N 16.89.

7.6.3.3 Synthese von Tetramethylammoniumnitro(nitroso)cyanmethanid

Zu der filtrierten und auf 0 °C gekühlten gelben etherischen Cyanmethylnitrolsäurelösung aus Abschnitt 7.4.2 wird unter Rühren langsam eine Lösung von 2.60 g (14.3 mmol) Tetramethylammoniumhydroxid-Pentahydrat in 10 mL Isopropanol getropft. Der erhaltene Niederschlag wird dann abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 2.48 g (63 %, in Bezug auf in Abschnitt 7.4.2 verwendetes Nitroacetonitril) rote Kristalle. $T_{dec,onset}$ = 70 °C. IR (KBr, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3037 (m), 2955 (w), 2917 (w), 2212 (m), 1508 (s), 1488 (s), 1419 (w), 1341 (s), 1229 (vs), 1172 (s), 951 (m), 823 (w), 774 (m), 747 (m), 543 (w), 476 (w). Raman (200 mW, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3035 (1), 2957 (1), 2922 (0.5), 2214 (1), 1506 (0.5), 1496 (0.5), 1474 (0.5), 1394 (2), 1340 (10), 1229 (3), 1175 (1), 949 (1), 839 (2), 774 (0.5), 754 (1), 535 (1), 456 (0.5), 244 (1), 170 (1). UV-Vis (Methanol, λ_{max} in nm, [ε in cm^{-2} $mmol^{-1}$]): 489 [60], 328 [11055], 245 [5493]. ^{13}C-NMR ([D6]DMSO, 101 MHz, 25 °C): δ = 149.6 (s, C-CN), 119.5 ppm (s, C-CN). ^{14}N-NMR ([D6]DMSO, 28.9 MHz, 25 °C): δ = 265 (s, $\Delta\nu^{1/2}$ = 320 Hz, C-NO), –15 (s, $\Delta\nu^{1/2}$ = 80 Hz, C-NO_2), –107 ppm (s, $\Delta\nu^{1/2}$ = 240 Hz, C-CN). MS (FAB^-, Xenon, 6 keV, *m*-NBA-Matrix), *m*/*z* (%): 267 (21) [M + *m*-NBA], 114 (69) [M]. $C_6H_{12}N_4O_3$ (188.19): ber. C 38.30, H 6.43, N 29.77; gef. C 38.34, H 6.32, N 29.94.

Einkristallröntgenstrukturanalyse:

Summenformel: $C_6H_{12}N_4O_3$
Molekulare Masse: 188.19 g/mol
Kristallsystem: orthorhombisch
Raumgruppe: $P2_12_12_1$ (Nr. 19)
Abmessungen der Einheitszelle: *a* = 7.8152(2) Å, *b* = 7.9263(3) Å, *c* = 15.6743(5) Å
Zellvolumen: 970.95(5) $Å^3$
Z = 4

(Ausführliche kristallographische Daten befinden sich in Abschnitt 8.11 im Anhang.)

7.7 Ionische Flüssigkeiten

7.7.1 Ionische Flüssigkeiten basierend auf Amiden

7.7.1.1 Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumdiformylamid

1.13 g (5.71 mmol) 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat werden in 50 mL abs. Methanol gelöst und dann mit 0.68 g (6.12 mmol) Kaliumdiformylamid versetzt. Dieses Reaktionsgemisch wird 20 h bei RT gerührt. Danach filtriert man den Niederschlag ab und entfernt das Lösemittel im Vakuum. Die sich anschließende Reinigungsprozedur beinhaltet das schrittweise Zugeben und Entfernen von je 25 mL absolutem Methanol, THF und Dichlormethan, sowie das zwischenzeitliche Abfiltrieren der jeweils erhaltenen Lösung. Lösungsmittelspuren werden dann innerhalb von 7 Tagen im Hochvakuum entfernt. Ausbeute: 0.94 g (90 %) rotbraune Flüssigkeit (transparente Schmelze). Smp.: –18 °C, $T_{dec,onset}$ = 213 °C. IR (ATR, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3151 (w), 3084 (m), 2982 (w), 2863 (w), 1696 (m), 1554 (vs), 1470 (w), 1269 (s), 1232 (m), 1170 (s), 1052 (s), 732 (m), 623 (m). Raman (200 mW, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3073 (6), 2966 (10), 2860 (1), 1682 (8), 1575 (1), 1455 (5), 1421 (7), 1338 (5), 1097 (1), 1023 (5), 959 (1), 589 (8). ^{1}H-NMR ([D6]DMSO, 400 MHz, 25 °C): δ = 8.95 ppm (N-C<u>H</u>O). ^{13}C-NMR ([D6]DMSO, 101 MHz, 25 °C): δ = 181.3 ppm (N-<u>C</u>HO). ^{14}N-NMR ([D6]DMSO, 28.9 MHz, 25 °C): δ = –128 ppm (<u>N</u>-CHO). $C_8H_{13}N_3O_2$ (183.21): ber. C 52.45, H 7.15, N 22.94; gef. C 52.12, H 6.84, N 22.45.

7.7.1.2 Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumformylcyanamid

1.16 g (5.86 mmol) 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat werden in 50 mL abs. Methanol gelöst und dann mit 0.65 g (6.01 mmol) Kaliumformylcyanamid versetzt. Dieses Reaktionsgemisch wird 20 h bei RT gerührt. Danach filtriert man den Niederschlag ab und entfernt das Lösemittel im Vakuum. Die sich anschließende Reinigungsprozedur beinhaltet das schrittweise Zugeben und Entfernen von je 25 mL absolutem Methanol, THF und Dichlormethan, sowie das zwischenzeitliche Abfiltrieren der jeweils erhaltenen Lösung. Lösungsmittelspuren werden dann innerhalb von 7 Tagen im Hochvakuum entfernt. Ausbeute: 1.01 g (96 %) farblose Flüssigkeit (transparente Schmelze). Smp.: –5 °C, $T_{dec,onset}$ = 218 °C. IR (ATR, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3143 (m), 3067 (s), 2861 (w), 2148 (s), 1565 (vs), 1304 (m), 1168 (vs), 829 (m), 754 (m), 700 (w), 646 (w), 619 (m). Raman (200 mW, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2859 (7), 2142 (6), 1570 (3), 1447 (5), 1423 (10), 1387 (6), 1342 (5), 1253 (3), 1096 (4), 1025 (8), 961 (4), 833 (2),

702 (3), 600 (6). ^{1}H-NMR ([D6]DMSO, 400 MHz, 25 °C): δ = 8.49 ppm (N-C<u>H</u>O). ^{13}C-NMR ([D6]DMSO, 101 MHz, 25 °C): δ = 172.9 (N-<u>C</u>HO), 123.4 ppm (N-<u>C</u>N). ^{14}N-NMR ([D6] DMSO, 28.9 MHz, 25 °C): δ = –190 (N-C<u>N</u>), –245 ppm (<u>N</u>-CHO). $C_8H_{12}N_4O$ (180.21): ber. C 53.32, H 6.71, N 31.09; gef. C 53.07, H 6.24, N 30.62.

7.7.1.3 Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumnitrocyanamid

1.25 g (6.31 mmol) 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat werden in 50 mL abs. Methanol gelöst und dann mit 0.83 g (6.63 mmol) Kaliumnitrocyanamid versetzt. Dieses Reaktionsgemisch wird 20 h bei RT gerührt. Danach filtriert man den Niederschlag ab und entfernt das Lösemittel im Vakuum. Die sich anschließende Reinigungsprozedur beinhaltet das schrittweise Zugeben und Entfernen von je 25 mL absolutem Methanol, THF und Dichlormethan, sowie das zwischenzeitliche Abfiltrieren der jeweils erhaltenen Lösung. Lösungsmittelspuren werden dann innerhalb von 7 Tagen im Hochvakuum entfernt. Ausbeute: 1.21 g (97 %) farbloses Glas. Smp.: 27 °C, $T_{dec,onset}$ = 225 °C. IR (ATR, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3150 (w), 3110 (m), 2986 (w), 2168 (s), 1572 (m), 1424 (s), 1258 (vs), 1166 (s), 1152 (m), 951 (w), 842 (w), 760 (w), 701 (w), 647 (w), 621 (w). Raman (200 mW, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3171 (2), 2988 (5), 2962 (6), 2945 (6), 2171 (10), 1570 (1), 1450 (4), 1426 (6), 1386 (3), 1335 (3), 1259 (2), 1153 (6), 1089 (4), 1023 (5), 953 (6), 762 (8), 704 (1), 598 (5), 502 (2). ^{13}C-NMR ([D6]DMSO, 101 MHz, 25 °C): δ = 116.7 ppm (N-<u>C</u>N). ^{14}N-NMR ([D6]DMSO, 28.9 MHz, 25 °C): δ = –2 (N-<u>N</u>O$_2$), –165 (<u>N</u>-NO$_2$), –178 ppm (N-C<u>N</u>). $C_7H_{11}N_5O_2$ (197.20): ber. C 42.64, H 5.62, N 35.51; gef. C 42.07, H 5.14, N 34.89.

7.7.1.4 Synthese von 1-*n*-Butyl-3-methylimidazoliumdiformylamid

2.04 g (9.03 mmol) 1-*n*-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat werden in 50 mL abs. Methanol gelöst und dann mit 1.09 g (9.81 mmol) Kaliumdiformylamid versetzt. Dieses Reaktionsgemisch wird 20 h bei RT gerührt. Danach filtriert man den Niederschlag ab und entfernt das Lösemittel im Vakuum. Die sich anschließende Reinigungsprozedur beinhaltet das schrittweise Zugeben und Entfernen von je 25 mL absolutem Methanol, THF und Dichlormethan, sowie das zwischenzeitliche Abfiltrieren der jeweils erhaltenen Lösung. Lösungsmittelspuren werden dann innerhalb von 7 Tagen im Hochvakuum entfernt. Ausbeute: 1.74 g (91 %) rotbraune Flüssigkeit (transparente Schmelze). Smp.: –26 °C, $T_{dec,onset}$ = 221 °C. IR (ATR, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3157 (m), 3114 (m), 2963 (m), 2938 (m), 2876 (m), 1696 (s), 1561 (vs), 1466 (w),

1386 (w), 1272 (m), 1169 (s), 1049 (vs), 1036 (vs), 849 (w), 752 (w), 732 (w), 652 (w), 623 (m). Raman (200 mW, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2967 (8), 2875 (6), 1687 (7), 1569 (7), 1451 (8), 1420 (10), 1390 (8), 1342 (9), 1117 (7), 1025 (9), 767 (8), 589 (9). ^{1}H-NMR ([D6]DMSO, 400 MHz, 25 °C): δ = 8.95 ppm (N-C<u>H</u>O). ^{13}C-NMR ([D6]DMSO, 101 MHz, 25 °C): δ = 181.3 ppm (N-<u>C</u>HO). ^{14}N-NMR ([D6]DMSO, 28.9 MHz, 25 °C): δ = –128 ppm (<u>N</u>-CHO). $C_{10}H_{17}N_3O_2$ (211.26): ber. C 56.85, H 8.11, N 19.89; gef. C 56.37, H 7.86, N 19.28.

7.7.1.5 Synthese von 1-*n*-Butyl-3-methylimidazoliumformylcyanamid

2.13 g (9.42 mmol) 1-*n*-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat werden in 50 mL abs. Methanol gelöst und dann mit 1.07 g (9.89 mmol) Kaliumformylcyanamid versetzt. Dieses Reaktionsgemisch wird 20 h bei RT gerührt. Danach filtriert man den Niederschlag ab und entfernt das Lösemittel im Vakuum. Die sich anschließende Reinigungsprozedur beinhaltet das schrittweise Zugeben und Entfernen von je 25 mL absolutem Methanol, THF und Dichlormethan, sowie das zwischenzeitliche Abfiltrieren der jeweils erhaltenen Lösung. Lösungsmittelspuren werden dann innerhalb von 7 Tagen im Hochvakuum entfernt. Ausbeute: 1.84 g (94 %) farbloses Glas. Smp.: 32 °C, $T_{dec,onset}$ = 227 °C. IR (ATR, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3143 (m), 3074 (s), 2960 (s), 2936 (s), 2873 (m), 2150 (s), 1571 (vs), 1463 (m), 1381 (w), 1305 (s), 1167 (s), 1066 (w), 960 (w), 831 (m), 753 (m), 652 (m), 621 (m). Raman (200 mW, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3125 (2), 3081 (3), 2953 (9), 2908 (8), 2867 (6), 2145 (2), 1566 (2), 1455 (4), 1416 (10), 1375 (4), 1333 (4), 1302 (2), 1136 (2), 1092 (3), 1052 (3), 1016 (5), 887 (2), 837 (2), 701 (3), 604 (3). ^{1}H-NMR ([D6]DMSO, 400 MHz, 25 °C): δ = 8.49 ppm (N-C<u>H</u>O). ^{13}C-NMR ([D6] DMSO, 101 MHz, 25 °C): δ = 172.9 (N-<u>C</u>HO), 123.4 ppm (N-<u>C</u>N). ^{14}N-NMR ([D6]DMSO, 28.9 MHz, 25 °C): δ = –190 (N-C<u>N</u>), –245 ppm (<u>N</u>-CHO). $C_{10}H_{16}N_4O$ (208.26): ber. C 57.67, H 7.74, N 26.90; gef. C 57.35, H 7.59, N 26.44.

7.7.1.6 Synthese von 1-*n*-Butyl-3-methylimidazoliumnitrocyanamid

1.89 g (8.36 mmol) 1-*n*-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat werden in 50 mL abs. Methanol gelöst und dann mit 1.12 g (8.95 mmol) Kaliumnitrocyanamid versetzt. Dieses Reaktionsgemisch wird 20 h bei RT gerührt. Danach filtriert man den Niederschlag ab und entfernt das Lösemittel im Vakuum. Die sich anschließende Reinigungsprozedur beinhaltet das schrittweise Zugeben und Entfernen von je 25 mL absolutem Methanol, THF und Dichlormethan, sowie das zwischenzeitliche Abfiltrieren der jeweils erhaltenen Lösung. Lösungsmittelspuren

werden dann innerhalb von 7 Tagen im Hochvakuum entfernt. Ausbeute: 1.79 g (95 %) farblose Flüssigkeit (transparente Schmelze). Smp.: –6 °C, $T_{dec,onset}$ = 234 °C. IR (ATR, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3149 (m), 3109 (m), 2961 (m), 2936 (m), 2169 (s), 1572 (m), 1425 (s), 1260 (vs), 1165 (s), 950 (w), 844 (w), 760 (w), 650 (vs). Raman (200 mW, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3164 (2), 3122 (1), 2962 (7), 2941 (6), 2172 (10), 1566 (1), 1447 (3), 1418 (4), 1387 (2), 1341 (2), 1265 (1), 1153 (3), 1116 (1), 1024 (4), 953 (5), 763 (5), 625 (1), 592 (3), 502 (1). ^{13}C-NMR ([D6] DMSO, 101 MHz, 25 °C): δ = 116.7 ppm (N-CN). ^{14}N-NMR ([D6]DMSO, 28.9 MHz, 25 °C): δ = –2 (N-NO_2), –165 (N-NO_2), –178 ppm (N-CN). $C_9H_{15}N_5O_2$ (225.25): ber. C 47.99, H 6.71, N 31.09; gef. C 47.53, H 6.64, N 30.74.

7.7.1.7 Synthese von 1-*n*-Hexyl-3-methylimidazoliumdiformylamid

1.95 g (7.67 mmol) 1-*n*-Hexyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat werden in 50 mL abs. Methanol gelöst und dann mit 0.92 g (8.28 mmol) Kaliumdiformylamid versetzt. Dieses Reaktionsgemisch wird 20 h bei RT gerührt. Danach filtriert man den Niederschlag ab und entfernt das Lösemittel im Vakuum. Die sich anschließende Reinigungsprozedur beinhaltet das schrittweise Zugeben und Entfernen von je 25 mL absolutem Methanol, THF und Dichlormethan, sowie das zwischenzeitliche Abfiltrieren der jeweils erhaltenen Lösung. Lösungsmittelspuren werden dann innerhalb von 7 Tagen im Hochvakuum entfernt. Ausbeute: 1.69 g (92 %) rotbraune Flüssigkeit (transparente Schmelze). Smp.: –41 °C, $T_{dec,onset}$ = 228 °C. IR (ATR, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3153 (w), 3105 (w), 2958 (m), 2932 (m), 2860 (m), 1697 (m), 1558 (vs), 1467 (w), 1380 (w), 1271 (m), 1169 (m), 1053 (s), 732 (w), 623 (w). Raman (200 mW, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2935 (7), 2858 (6), 1683 (9), 1566 (9), 1415 (10), 1388 (9), 1336 (10), 1119 (8), 1027 (9), 898 (8), 766 (9), 588 (9), 419 (9). ^{1}H-NMR ([D6]DMSO, 400 MHz, 25 °C): δ = 8.95 ppm (N-CHO). ^{13}C-NMR ([D6]DMSO, 101 MHz, 25 °C): δ = 181.3 ppm (N-CHO). ^{14}N-NMR ([D6]DMSO, 28.9 MHz, 25 °C): δ = –128 ppm (N-CHO). $C_{12}H_{21}N_3O_2$ (239.32): ber. C 60.23, H 8.84, N 17.56; gef. C 59.94, H 8.52, N 17.09.

7.7.1.8 Synthese von 1-*n*-Hexyl-3-methylimidazoliumformylcyanamid

2.13 g (8.38 mmol) 1-*n*-Hexyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat werden in 50 mL abs. Methanol gelöst und dann mit 0.97 g (8.97 mmol) Kaliumformylcyanamid versetzt. Dieses Reaktionsgemisch wird 20 h bei RT gerührt. Danach filtriert man den Niederschlag ab und entfernt das Lösemittel im Vakuum. Die sich anschließende Reinigungsprozedur beinhaltet das schritt-

weise Zugeben und Entfernen von je 25 mL absolutem Methanol, THF und Dichlormethan, sowie das zwischenzeitliche Abfiltrieren der jeweils erhaltenen Lösung. Lösungsmittelspuren werden dann innerhalb von 7 Tagen im Hochvakuum entfernt. Ausbeute: 1.88 g (95 %) farblose Flüssigkeit (transparente Schmelze). Smp.: –15 °C, $T_{dec,onset}$ = 231 °C. IR (ATR, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3146 (w), 3094 (w), 2956 (m), 2931 (m), 2859 (w), 2147 (s), 1584 (vs), 1466 (w), 1380 (w), 1303 (s), 1167 (m), 1065 (w), 961 (w), 830 (w), 760 (w), 623 (w). Raman (200 mW, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2960 (10), 2940 (9), 2862 (7), 2445 (8), 2156 (7), 1576 (2), 1417 (5), 1389 (5), 1310 (4), 1024 (5), 964 (2), 832 (2), 634 (3). ^{1}H-NMR ([D6]DMSO, 400 MHz, 25 °C): δ = 8.49 ppm (N-C<u>H</u>O). ^{13}C-NMR ([D6]DMSO, 101 MHz, 25 °C): δ = 172.9 (N-<u>C</u>HO), 123.4 ppm (N-<u>C</u>N). ^{14}N-NMR ([D6]DMSO, 28.9 MHz, 25 °C): δ = –190 (N-C<u>N</u>), –245 ppm (<u>N</u>-CHO). $C_{12}H_{20}N_4O$ (236.32): ber. C 60.99, H 8.53, N 23.71; gef. C 60.34, H 8.27, N 23.42.

7.7.1.9 Synthese von 1-*n*-Hexyl-3-methylimidazoliumnitrocyanamid

2.51 g (9.88 mmol) 1-*n*-Hexyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat werden in 50 mL abs. Methanol gelöst und dann mit 1.26 g (10.1 mmol) Kaliumnitrocyanamid versetzt. Dieses Reaktionsgemisch wird 20 h bei RT gerührt. Danach filtriert man den Niederschlag ab und entfernt das Lösemittel im Vakuum. Die sich anschließende Reinigungsprozedur beinhaltet das schrittweise Zugeben und Entfernen von je 25 mL absolutem Methanol, THF und Dichlormethan, sowie das zwischenzeitliche Abfiltrieren der jeweils erhaltenen Lösung. Lösungsmittelspuren werden dann innerhalb von 7 Tagen im Hochvakuum entfernt. Ausbeute: 2.40 g (96 %) farblose Flüssigkeit (transparente Schmelze). Smp.: –38 °C, $T_{dec,onset}$ = 239 °C. IR (ATR, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3148 (w), 3108 (w), 2956 (m), 2931 (m), 2860 (w), 2168 (s), 1571 (w), 1424 (s), 1259 (vs), 1165 (m), 951 (w), 845 (w), 760 (w), 622 (w). Raman (200 mW, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2962 (8), 2941 (7), 2520 (5), 2171 (10), 1569 (1), 1417 (4), 1341 (2), 1261 (1), 1151 (3), 1025 (3), 955 (4), 764 (6). ^{13}C-NMR ([D6]DMSO, 101 MHz, 25 °C): δ = 116.7 ppm (N-<u>C</u>N). ^{14}N-NMR ([D6]DMSO, 28.9 MHz, 25 °C): δ = –2 (N-<u>N</u>O_2), –165 (<u>N</u>-NO_2), –178 ppm (N-C<u>N</u>). $C_{11}H_{19}N_5O_2$ (253.31): ber. C 52.16, H 7.56, N 27.65; gef. C 51.89, H 7.21, N 27.18.

7.7.1.10 Synthese von 1-*n*-Hexyl-3-methylimidazoliumdicyanamid

2.25 g (8.86 mmol) 1-*n*-Hexyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat werden in 50 mL abs. Methanol gelöst und dann mit 0.95 g (9.04 mmol) Kaliumdicyanamid versetzt. Dieses Reaktionsgemisch wird 20 h bei RT gerührt. Danach filtriert man den Niederschlag ab und entfernt

das Lösemittel im Vakuum. Die sich anschließende Reinigungsprozedur beinhaltet das schrittweise Zugeben und Entfernen von je 25 mL absolutem Methanol, THF und Dichlormethan, sowie das zwischenzeitliche Abfiltrieren der jeweils erhaltenen Lösung. Lösungsmittelspuren werden dann innerhalb von 7 Tagen im Hochvakuum entfernt. Ausbeute: 2.03 g (98 %) farblose Flüssigkeit (transparente Schmelze). Smp.: –48 °C, $T_{dec,onset}$ = 246 °C. IR (ATR, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3100 (w), 2956 (w), 2931 (w), 2860 (w), 2228 (s), 2192 (s), 2125 (vs), 1572 (m), 1466 (w), 1305 (m), 1166 (m), 753 (w), 651 (w), 622 (w). Raman (200 mW, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3090 (1), 2958 (6), 2935 (5), 2873 (4), 2192 (10), 2135 (1), 1570 (1), 1441 (2), 1418 (3), 1387 (1), 1340 (1), 1311 (1), 1115 (1), 1023 (3), 896 (1), 665 (2). ^{13}C-NMR ([D6]DMSO, 101 MHz, 25 °C): δ = 118.9 ppm (N-CN). ^{14}N-NMR ([D6]DMSO, 28.9 MHz, 25 °C): δ = –229 (N-CN), –368 ppm (N-CN). $C_{12}H_{19}N_5$ (233.32): ber. C 61.77, H 8.21, N 30.02; gef. C 61.46, H 7.93, N 29.69.

7.7.2 Ionische Flüssigkeiten basierend auf Methaniden

7.7.2.1 Synthese von 1-*n*-Butyl-3-methylimidazoliumtricyanmethanid

Unter Rühren bei RT werden 0.61 g (3.08 mmol) Silbertricyanmethanid zu einer wässrigen Ammoniaklösung (30 mL, 2 N) gegeben. Diese Mischung wird danach unter Rühren bei RT mit einer Lösung von 0.62 g (2.83 mmol) BMI^+Br^- in 20 mL destilliertem Wasser versetzt. Unter Lichtausschluss wird das erhaltene Reaktionsgemisch eine Stunde bei RT weitergerührt, dann das ausgefallene AgBr abfiltriert und das Filtrat im Hochvakuum eingeengt. Das sich anschließende Reinigungs- und Trocknungsverfahren beinhaltet das schrittweise Zugeben und Entfernen von je 25 mL absolutem Methanol, THF und Dichlormethan, sowie das zwischenzeitliche Abfiltrieren der jeweils erhaltenen Lösung. Lösungsmittelspuren werden dann innerhalb von 7 Tagen im Hochvakuum entfernt. Ausbeute: 0.59 g (91 %) farblose Flüssigkeit (transparente Schmelze). Smp.: –48 °C, $T_{dec,onset}$ = 270 °C. Raman (200 mW, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3167 (0.5, br), 3110 (0.5), 2962 (3), 2942 (2), 2914 (1), 2875 (1), 2864 (0.5, sh), 2210 (10), 2166 (5), 1418 (2), 1388 (1), 1340 (1), 1112 (0.5), 1024 (2), 600 (0.5), 325 (0.5), 175 (1). UV-Vis (Wasser, λ_{max} in nm): 211. ^{13}C-NMR ([D6]DMSO, 101 MHz, 25 °C): δ = 121.0 (C-CN), 5.1 ppm (C-CN). ^{14}N-NMR ([D6]DMSO, 28.9 MHz, 25 °C): δ = –122 ppm (C-CN). $C_{12}H_{15}N_5$ (229.29): ber. C 62.86, H 6.59, N 30.54; gef. C 62.70, H 6.25, N 30.73.

7.7.2.2 Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumnitrocyanmethanid

Unter Rühren bei RT werden 0.42 g (2.18 mmol) Silbernitrocyanmethanid zu einer wässrigen Ammoniaklösung (25 mL, 2 N) gegeben. Diese Mischung wird danach unter Rühren bei RT mit einer Lösung von 0.40 g (2.10 mmol) EMI^+Br^- in 10 mL destilliertem Wasser versetzt. Unter Lichtausschluss wird die erhaltene Suspension eine Stunde bei RT weitergerührt, dann das ausgefallene AgBr abfiltriert und das Filtrat im Hochvakuum eingeengt. Das sich anschließende Reinigungs- und Trocknungsverfahren beinhaltet das schrittweise Zugeben und Entfernen von je 25 mL absolutem Methanol, THF und Dichlormethan, sowie das zwischenzeitliche Abfiltrieren der jeweils erhaltenen Lösung. Lösungsmittelspuren werden dann innerhalb von 7 Tagen im Hochvakuum entfernt. Ausbeute: 0.34 g (83 %) braune Flüssigkeit (transparente Schmelze). Smp.: 5 °C, $T_{dec,onset}$ = 210 °C. Raman (200 mW, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3160 (0.5), 3121 (0.5), 3114 (1), 3070 (0.5, br), 2960 (1, br), 2955 (1, br), 2192 (10), 1454 (7), 1422 (0.5), 1340 (1), 1085 (2), 1021 (0.5), 976 (5), 717 (1), 601 (0.5), 550 (3), 200 (3). UV-Vis (Wasser, λ_{max} in nm): 364. ^{1}H-NMR ([D6]DMSO, 400 MHz, 25 °C): δ = 5.58 ppm (H-C). ^{13}C-NMR ([D6]DMSO, 101 MHz, 25 °C): δ = 120.6 (C-CN), 80.5 ppm (C-CN). ^{14}N-NMR ([D6]DMSO, 28.9 MHz, 25 °C): δ = –14 (C-NO_2), –117 ppm (C-CN). $C_8H_{12}N_4O_2$ (196.21): ber. C 48.97, H 6.16, N 28.55; gef. C 48.26, H 6.17, N 27.97.

7.7.2.3 Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumdinitrosomethanid

Unter Rühren bei RT werden 0.67 g (3.72 mmol) Silberdinitrosomethanid zu einer wässrigen Ammoniaklösung (35 mL, 2 N) gegeben. Diese Mischung wird danach unter Rühren bei RT mit einer Lösung von 0.71 g (3.72 mmol) EMI^+Br^- in 20 mL destilliertem Wasser versetzt. Unter Lichtausschluss wird die erhaltene Suspension eine Stunde bei RT weitergerührt, dann das ausgefallene AgBr abfiltriert und das Filtrat im Hochvakuum eingeengt. Das sich anschließende Reinigungs- und Trocknungsverfahren beinhaltet das schrittweise Zugeben und Entfernen von je 25 mL absolutem Methanol, THF und Dichlormethan, sowie das zwischenzeitliche Abfiltrieren der jeweils erhaltenen Lösung. Lösungsmittelspuren werden dann innerhalb von 7 Tagen im Hochvakuum entfernt. Ausbeute: 0.61 g (89 %) blauviolette Flüssigkeit (transparente Schmelze). Smp.: –6 °C, $T_{dec,onset}$ = 180 °C. Raman (200 mW, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3161 (0.5), 3119 (0.5), 3068 (0.5, br), 2994 (0.5, sh), 2961 (1, br), 2952 (1, br), 1402 (3), 1420 (0.5), 1391 (1), 1340 (1), 1305 (10), 1180 (0.5), 1122 (0.5), 861 (0.5), 601 (0.5), 576 (9), 145 (2). UV-Vis (Wasser, λ_{max} in nm): 679. ^{1}H-NMR ([D6]DMSO, 400 MHz, 25 °C): δ = 8.68 ppm (H-C). ^{13}C-NMR ([D6]DMSO, 101 MHz, 25 °C): δ = 190.0 ppm (C-NO). ^{14}N-NMR

([D6]DMSO, 28.9 MHz, 25 °C): δ = 332 ppm (C-NO). $C_7H_{12}N_4O_2$ (184.20): ber. C 45.65, H 6.57, N 30.42; gef. C 44.96, H 6.44, N 29.78.

7.7.2.4 Synthese von 1-*n*-Butyl-3-methylimidazoliumnitro(nitroso)cyanmethanid

Unter Rühren bei RT wird eine Lösung von 0.58 g (2.65 mmol) BMI^+Br^- in 20 mL absolutem THF mit einer Lösung von 0.59 g (2.65 mmol) Silbernitro(nitroso)cyanmethanid in einer Mischung aus 15 mL absolutem Methanol und 15 mL absolutem Ethanol versetzt. Unter Lichtausschluss wird die erhaltene Suspension eine Stunde bei RT weitergerührt, dann das ausgefallene AgBr abfiltriert und das Filtrat im Hochvakuum eingeengt. Das sich anschließende Reinigungs- und Trocknungsverfahren beinhaltet das schrittweise Zugeben und Entfernen von je 25 mL absolutem Methanol, THF und Dichlormethan, sowie das zwischenzeitliche Abfiltrieren der jeweils erhaltenen Lösung. Lösungsmittelspuren werden dann innerhalb von 7 Tagen im Hochvakuum entfernt. Ausbeute: 0.53 g (68 %) rotviolette Flüssigkeit (transparente Schmelze). Smp.: –4 °C, $T_{dec,onset}$ = 65 °C. Raman (200 mW, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3170 (1, br), 3120 (0.5, br) 2990 (1), 2964 (0.5, br), 2880 (0.5, br), 2209 (6), 1490 (4), 1474 (0.5, br), 1458 (1), 1418 (3), 1381 (9), 1340 (10), 1346 (10), 1249 (2), 1231 (4), 1178 (2), 1022 (1), 960 (1), 839 (3, br), 772 (1), 601 (1), 535 (2), 481 (0.5), 251 (4), 176 (2). UV-Vis (Wasser, λ_{max} in nm): 489. ^{13}C-NMR ([D6]DMSO, 101 MHz, 25 °C): δ = 149.6 (C-CN), 119.5 ppm (C-CN). ^{14}N-NMR ([D6]DMSO, 28.9 MHz, 25 °C): δ = 265 (C-NO), –15 (C-NO_2), –107 ppm (C-CN). $C_{10}H_{15}N_5O_3$ (253.26): ber. C 47.43, H 5.97, N 27.65; gef. C 48.24, H 6.32, N 26.89.

7.7.2.5 Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumnitro(nitroso)cyanmethanid

Unter Rühren bei RT werden 0.75 g (4.90 mmol) Kaliumnitro(nitroso)cyanmethanid in 30 mL Ethanol und 2 mL Wasser gelöst. Diese Mischung wird danach unter Rühren bei RT mit einer Lösung von 0.97 g (4.90 mmol) $EMI^+BF_4^-$ in 10 mL Methanol versetzt. Die erhaltene Suspension wird 30 min bei RT weitergerührt, dann das ausgefallene KBF_4 abfiltriert und das Filtrat im Hochvakuum eingeengt. Das sich anschließende Reinigungs- und Trocknungsverfahren beinhaltet das schrittweise Zugeben und Entfernen von je 25 mL absolutem Methanol, THF und Dichlormethan, sowie das zwischenzeitliche Abfiltrieren der jeweils erhaltenen Lösung. Lösemittelspuren werden dann innerhalb von 7 Tagen im Hochvakuum entfernt. Ausbeute: 0.95 g (86 %) rosarotes Glas. Smp.: 35 °C, $T_{dec,onset}$ = 52 °C. Raman (200 mW, 25 °C):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3158 (1), 3112 (0.5, br) 2987 (1), 2964 (0.5, br), 2878 (0.5), 2211 (5), 1495 (3), 1476 (0.5), 1458 (1), 1417 (3), 1380 (9), 1346 (10), 1248 (2), 1232 (5), 1177 (2), 1021 (1), 959 (1), 838 (3, br), 772 (1), 600 (1), 536 (2), 480 (0.5), 250 (4), 172 (2). UV-Vis (Wasser, λ_{max} in nm): 489. ^{13}C-NMR ([D6]DMSO, 101 MHz, 25 °C): δ = 149.6 (C-CN), 119.5 ppm (C-CN). ^{14}N-NMR ([D6]DMSO, 28.9 MHz, 25°C): δ = 265 (C-NO), –15 (C-NO_2), –107 ppm (C-CN). $C_8H_{11}N_5O_3$ (225.21): ber. C 42.67, H 4.92, N 31.10; gef. C 43.12, H 4.89, N 30.69.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten Kristalle der Ionischen Flüssigkeit 1-Ethyl-3-methylimidazoliumnitro(nitroso)cyanmethanid nicht durch Erstarrenlassen der Schmelze erhalten werden, jedoch war die Umkristallisation aus einer gesättigten Lösung in Ethanol bei –30 °C erfolgreich.

Einkristallröntgenstrukturanalyse:

Summenformel: $C_8H_{11}N_5O_3$
Molekulare Masse: 225.21 g/mol
Kristallsystem: monoklin
Raumgruppe: $P2_1/c$ (Nr. 14)
Abmessungen der Einheitszelle: a = 4.5577(9) Å, b = 17.398(3) Å, c = 14.363(4) Å,
α = 90.00 °, β = 103.10(3) °, γ = 90.00 °
Zellvolumen: 1109.3(4) $Å^3$
Z = 4

(Ausführliche kristallographische Daten befinden sich in Abschnitt 8.12 im Anhang.)

7.7.2.6 Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumdicyanmethanid

Unter Rühren bei RT wird eine Lösung von 0.90 g (8.64 mmol) Kaliumdicyanmethanid in 20 mL Methanol und 1 mL Wasser mit einer Lösung von 1.71 g (8.64 mmol) $EMI^+BF_4^-$ in 10 mL Methanol versetzt. Die erhaltene Suspension wird 30 min bei RT weitergerührt, dann das ausgefallene KBF_4 abfiltriert und das Filtrat im Hochvakuum eingeengt. Das sich anschließende Reinigungs- und Trocknungsverfahren beinhaltet das schrittweise Zugeben und Entfernen von je 25 mL absolutem Methanol, THF und Dichlormethan, sowie das zwischenzeitliche Abfiltrieren der jeweils erhaltenen Lösung. Lösungsmittelspuren werden dann innerhalb von einer Stunde im Hochvakuum entfernt. Ausbeute: 1.27 g (83 %) hellbraune Flüssig-

keit (langsame Zersetzung bei RT führt letztlich zu schwarzem Teer). Raman (200 mW, 25 °C, Zersetzung während der Messung): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3121 (1, br), 2959 (3, br), 2185 (10, br), 2157 (8, br), 2146 (5, br), 1482 (3), 1420 (3), 1389 (2), 1337 (1), 1236 (0.5), 1091 (0.5), 1023 (1), 704 (0.5), 599 (1), 473 (0.5). $C_9H_{12}N_4$ (176.22): ber. C 61.34, H 6.86, N 31.79; gef. C 60.53, H 6.31, N 30.86.

7.7.2.7 Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumdinitromethanid

Unter Rühren werden 0.73 g (5.10 mmol) Kaliumdinitromethanid in einer siedenden Mischung aus 20 mL Methanol und 5 mL destilliertem Wasser gelöst. Dieses Gemisch wird danach unter Rühren bei RT mit einer Lösung von 1.01 g (5.10 mmol) $EMI^+BF_4^-$ in 10 mL Methanol versetzt. Die erhaltene Suspension wird 30 min bei RT weitergerührt, dann das ausgefallene KBF_4 abfiltriert und das Filtrat im Hochvakuum eingeengt. Das sich anschließende Reinigungs- und Trocknungsverfahren beinhaltet das schrittweise Zugeben und Entfernen von je 25 mL absolutem Methanol, THF und Dichlormethan, sowie das zwischenzeitliche Abfiltrieren der jeweils erhaltenen Lösung. Lösungsmittelspuren werden dann innerhalb von einer Stunde im Hochvakuum entfernt. Ausbeute: 0.79 g (72 %) gelboranges Glas. Smp.: 48 °C, $T_{dec,onset}$ = 186 °C. Raman (200 mW, 25 °C): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3142 (1, br), 3115 (1, br), 2963 (10, br), 2955 (9, br), 2899 (5, sh), 1668 (1), 1570 (3), 1447 (10, br), 1375 (5), 1334 (9, br), 1092 (4), 1023 (5), 999 (4), 960 (3), 794 (3), 780 (3), 750 (2), 702 (2), 431 (3, br), 255 (4), 162 (5). UV-Vis (Wasser, λ_{max} in nm): 403. ^{1}H-NMR ([D6]DMSO, 400 MHz, 25 °C): δ = 8.17 ppm (H-C). ^{13}C-NMR ([D6]DMSO, 101 MHz, 25 °C): δ = 121.7 ppm (C-NO_2). ^{14}N-NMR ([D6]DMSO, 28.9 MHz, 25 °C): δ = –21 ppm (C-NO_2). $C_7H_{12}N_4O_4$ (216.20): ber. C 38.89, H 5.59, N 25.91; gef. C 39.27, H 6.08, N 25.39.

8 Anhang

8.1 Einkristallröntgenstrukturanalyse von Diformamid

8.1.1 Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung

Formel	$C_2H_3NO_2$
M	73.05
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	*P*ca2$_1$ (Nr. 29)
Gitterkonstanten [Å]	*a* = 8.0885(3)
	b = 4.7789(2)
	c = 8.2554(3)
Zellvolumen [Å^3]	319.11(2)
Z	4
Berechnete Dichte [g/cm^3]	1.521
μ [mm^{-1}]	0.137
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073
T [K]	200
Zahl der gesammelten Reflexe	8495
Zahl der unabhängigen Reflexe	736 [R_{int} = 0.055]
Zahl der beobachteten Reflexe	598
F(000)	152
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97, SHELXL-97
Anzahl der Parameter	59
Goodness-of-Fit in F^2	1.11
Gütefaktoren R (I > 2σI)	R1 = 0.0378, wR2 = 0.1038

8.1.2 Ausgewählte Geometrieparameter (Å, °)

O1-C1	1.206(3)	N1-H1	0.89(5)
O2-C2	1.209(2)	C1-H2	0.94(3)
N1-C1	1.374(3)	C2-H3	0.99(3)
N1-C2	1.356(3)		
C1-N1-C2	122.5(2)	O1-C1-H2	123.2(14)
C1-N1-H1	117.0(20)	N1-C1-H2	112.6(14)
C2-N1-H1	120.0(20)	O2-C2-H3	121.1(16)
O1-C1-N1	124.0(2)	N1-C2-H3	114.1(16)
O2-C2-N1	124.6(2)		

8.1.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter (Å^2)

Atom	**x**	**y**	**z**	***U***
O1	0.27233(19)	0.3818(3)	0.00623(19)	0.0465(5)
O2	0.52978(18)	1.0862(3)	0.27701(17)	0.0463(5)
N1	0.4086(2)	0.7394(4)	0.1310(3)	0.0355(5)
C1	0.3022(2)	0.5153(4)	0.1267(3)	0.0345(5)
C2	0.4382(2)	0.8867(4)	0.2683(2)	0.0372(6)
H1	0.445(4)	0.804(6)	0.036(6)	0.076(9)
H2	0.261(3)	0.468(4)	0.230(4)	0.039(6)
H3	0.387(3)	0.805(6)	0.367(3)	0.051(7)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O1	0.0595(10)	0.0489(9)	0.0311(9)	0.0001(8)	-0.0056(8)	-0.0087(7)
O2	0.0456(9)	0.0450(8)	0.0484(10)	-0.0037(8)	-0.0035(7)	-0.0069(7)
N1	0.0373(8)	0.0389(9)	0.0304(8)	0.0018(7)	0.0042(7)	-0.0032(6)
C1	0.0361(9)	0.0398(10)	0.0276(9)	0.0030(9)	0.0006(9)	0.0005(8)
C2	0.0376(10)	0.0413(11)	0.0326(11)	0.0024(10)	-0.0001(10)	0.0014(8)

8.2 Einkristallröntgenstrukturanalyse von KDFA-18-Krone-6

8.2.1 Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung

Formel	$C_{14}H_{26}KNO_8$
M	375.46
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$ (Nr. 19)
Gitterkonstanten [Å]	a = 8.190(7)
	b = 10.764(5)
	c = 21.173(8)
Zellvolumen [Å^3]	1866.6(19)
Z	4
Berechnete Dichte [g/cm^3]	1.336
μ [mm^{-1}]	0.323
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073
T [K]	295
Zahl der gesammelten Reflexe	3400
Zahl der unabhängigen Reflexe	2921 [R_{int} = 0.0339]
Zahl der beobachteten Reflexe	2465
F(000)	800
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97, SHELXL-97
Anzahl der Parameter	217
Goodness-of-Fit in F^2	1.07
Gütefaktoren R (I > 2σI)	R1 = 0.0368, wR2 = 0.0878

8.2.2 Ausgewählte Geometrieparameter (Å, °)

O1-C1	1.227(4)	N1-C2	1.339(5)
O2-C2	1.193(5)	K1-O1	2.779(3)
N1-C1	1.319(4)	K1-N1	3.020(3)
C1-N1-C2	114.0(3)	N1-K1-O1	45.60(8)
N1-C1-O1	124.9(3)	K1-O1-C1	99.3(2)
N1-C2-O2	126.8(5)	K1-N1-C1	86.2(2)

8.2.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter (Å^2)

Atom	**x**	**y**	**z**	***U***
K1	1.0314(1)	0.8967(1)	1.0726(1)	0.055(1)
O1	1.2532(3)	1.0895(3)	1.0885(1)	0.086(1)
O2	1.3283(5)	0.8814(4)	1.2697(2)	0.142(2)
O3	0.8457(3)	1.0301(2)	1.1638(1)	0.063(1)
O4	0.8591(3)	1.1292(2)	1.0403(1)	0.069(1)
O5	0.9963(3)	0.9862(2)	0.9440(1)	0.068(1)
O6	0.9730(3)	0.7284(2)	0.9636(1)	0.064(1)
O7	1.0115(3)	0.6330(2)	1.0857(1)	0.055(1)
O8	0.8740(3)	0.7708(2)	1.1827(1)	0.059(1)
N1	1.2776(3)	0.9635(3)	1.1732(1)	0.058(1)
C1	1.2919(4)	1.0709(3)	1.1436(2)	0.062(1)
C2	1.3300(5)	0.9656(5)	1.2331(2)	0.081(1)
C3	0.7593(4)	1.1382(3)	1.1447(2)	0.076(1)
C4	0.8562(5)	1.2034(3)	1.0957(2)	0.074(1)
C5	0.9530(5)	1.1834(3)	0.9911(2)	0.079(1)
C6	0.9315(5)	1.1068(4)	0.9337(2)	0.078(1)
C7	0.9521(5)	0.9027(4)	0.8952(2)	0.077(1)
C8	1.0323(5)	0.7817(4)	0.9064(2)	0.077(1)
C9	1.0516(5)	0.6135(3)	0.9757(2)	0.068(1)
C10	0.9800(5)	0.5557(3)	1.0325(2)	0.065(1)
C11	0.9635(5)	0.5778(3)	1.1432(1)	0.061(1)
C12	0.9843(4)	0.6710(3)	1.1944(1)	0.062(1)
C13	0.8694(4)	0.8576(3)	1.2326(1)	0.065(1)
C14	0.7650(4)	0.9637(3)	1.2125(2)	0.069(1)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
K1	0.066(1)	0.048(1)	0.052(1)	0.001(1)	0.001(1)	-0.004(1)
O1	0.074(2)	0.095(2)	0.088(2)	0.027(2)	-0.005(1)	-0.011(2)
O2	0.136(3)	0.177(4)	0.114(3)	0.084(3)	-0.022(2)	-0.039(3)
O3	0.056(1)	0.062(1)	0.072(1)	-0.011(1)	0.009(1)	0.010(1)
O4	0.072(2)	0.049(1)	0.086(2)	0.004(1)	-0.008(1)	-0.005(1)
O5	0.074(2)	0.071(1)	0.058(1)	0.012(1)	-0.009(1)	-0.008(1)
O6	0.074(2)	0.065(1)	0.052(1)	-0.008(1)	0.013(1)	0.004(1)
O7	0.065(1)	0.046(1)	0.055(1)	-0.002(1)	-0.004(1)	-0.004(1)
O8	0.064(1)	0.061(1)	0.053(1)	-0.008(1)	-0.010(1)	0.001(1)
N1	0.051(2)	0.064(2)	0.060(2)	0.003(1)	0.003(1)	-0.008(1)
C1	0.045(2)	0.066(2)	0.074(2)	-0.006(2)	0.004(2)	-0.005(2)
C2	0.055(2)	0.113(3)	0.074(2)	0.014(2)	0.007(2)	-0.011(2)
C3	0.065(2)	0.062(2)	0.099(3)	-0.029(2)	-0.009(2)	0.016(2)
C4	0.071(2)	0.044(2)	0.106(3)	-0.014(2)	-0.017(2)	0.010(2)
C5	0.079(2)	0.055(2)	0.104(3)	0.028(2)	-0.016(2)	-0.005(2)
C6	0.074(2)	0.080(2)	0.079(2)	0.034(2)	-0.013(2)	-0.008(2)
C7	0.083(2)	0.104(3)	0.045(2)	0.008(2)	0.003(2)	-0.014(3)
C8	0.082(2)	0.100(3)	0.049(2)	-0.013(2)	0.021(2)	-0.012(2)
C9	0.072(2)	0.070(2)	0.063(2)	-0.021(2)	0.003(2)	0.010(2)
C10	0.073(2)	0.046(2)	0.075(2)	-0.014(2)	-0.008(2)	0.005(2)
C11	0.064(2)	0.050(2)	0.068(2)	0.014(1)	-0.006(2)	0.003(2)
C12	0.060(2)	0.072(2)	0.053(2)	0.014(1)	-0.006(2)	0.001(2)
C13	0.069(2)	0.083(2)	0.043(2)	-0.012(2)	0.007(2)	-0.016(2)
C14	0.054(2)	0.082(2)	0.071(2)	-0.030(2)	0.012(2)	-0.009(2)

8.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse von KFCA-18-Krone-6

8.3.1 Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung

Formel	$C_{14}H_{25}KN_2O_7$
M	372.46
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	*P*c (Nr. 7)
Gitterkonstanten [Å]	a = 8.2266(13)
	b = 14.314(2)
	c = 8.1294(14)
	α = 90.00 °
	β = 99.629(14) °
	γ = 90.00 °
Zellvolumen [$Å^3$]	943.8(3)
Z	2
Berechnete Dichte [g/cm^3]	1.311
μ [mm^{-1}]	0.316
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073
T [K]	295
Zahl der gesammelten Reflexe	3200
Zahl der unabhängigen Reflexe	2955 [R_{int} = 0.0108]
Zahl der beobachteten Reflexe	2270
F(000)	396
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97, SHELXL-97
Anzahl der Parameter	217
Goodness-of-Fit in F^2	1.11
Gütefaktoren R (I > 2σI)	R1 = 0.0442, wR2 = 0.1075

8.3.2 Ausgewählte Geometrieparameter (Å, °)

O1-C1	1.174(10)	N2-C2	1.151(13)
N1-C1	1.213(11)	K1-O1	2.811(7)
N1-C2	1.275(13)	K1-N2A	2.823(7)
C1-N1-C2	123.0(8)	K1-O1-C1	113.4(6)
N1-C1-O1	136.0(9)	K1-N2A-C2A	112.7(7)
N1-C2-N2	161.9(9)		

8.3.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter (Å^2)

Atom	x	y	z	*U*
K1	0.8420(3)	0.7502(1)	0.4056(3)	0.070(1)
O1	1.0246(9)	0.7648(6)	0.1438(8)	0.158(3)
O2	0.7769(6)	0.5734(3)	0.2623(6)	0.070(1)
O3	0.5280(5)	0.7063(3)	0.2384(6)	0.071(1)
O4	0.6081(6)	0.8949(3)	0.3175(5)	0.068(1)
O5	0.9032(6)	0.9265(3)	0.5502(6)	0.070(1)
O6	1.1594(6)	0.7946(4)	0.5751(5)	0.075(1)
O7	1.0731(5)	0.6036(3)	0.4934(6)	0.070(1)
N1	0.7984(9)	0.7629(3)	-0.0467(11)	0.118(2)
N2	0.6758(11)	0.7170(5)	-0.3230(10)	0.115(2)
C1	0.9438(8)	0.7570(4)	0.0111(11)	0.088(2)
C2	0.7419(16)	0.7499(7)	-0.2008(11)	0.135(5)
C3	0.6122(10)	0.5493(5)	0.2316(9)	0.078(2)
C4	0.5152(9)	0.6245(5)	0.1368(10)	0.082(2)
C5	0.4406(10)	0.7791(6)	0.1566(9)	0.084(2)
C6	0.4507(9)	0.8619(5)	0.2767(11)	0.080(2)
C7	0.6292(11)	0.9660(5)	0.4389(10)	0.090(2)
C8	0.8003(12)	1.0015(5)	0.4692(10)	0.083(2)
C9	1.0744(10)	0.9523(5)	0.5777(10)	0.082(2)
C10	1.1694(9)	0.8758(5)	0.6755(9)	0.078(2)
C11	1.2474(9)	0.7135(6)	0.6523(11)	0.088(2)
C12	1.2439(10)	0.6417(6)	0.5231(12)	0.096(3)
C13	1.0566(9)	0.5351(5)	0.3663(9)	0.080(2)
C14	0.8829(12)	0.5029(5)	0.3362(10)	0.081(2)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
K1	0.057(1)	0.047(1)	0.104(1)	-0.011(1)	0.007(1)	0.002(1)
O1	0.108(4)	0.249(8)	0.108(4)	0.027(5)	-0.004(4)	-0.056(5)
O2	0.087(3)	0.044(2)	0.078(3)	-0.005(2)	0.013(3)	-0.006(3)
O3	0.062(3)	0.063(3)	0.086(3)	-0.018(2)	0.006(2)	-0.003(2)
O4	0.077(3)	0.056(2)	0.072(3)	0.003(2)	0.015(2)	0.019(3)
O5	0.079(3)	0.051(2)	0.080(3)	-0.001(2)	0.018(3)	-0.007(2)
O6	0.069(3)	0.091(4)	0.061(2)	0.008(2)	-0.003(2)	-0.001(3)
O7	0.065(3)	0.068(3)	0.081(3)	-0.001(3)	0.022(2)	0.005(3)
N1	0.105(4)	0.093(3)	0.173(6)	-0.011(3)	0.070(4)	-0.010(3)
N2	0.121(5)	0.104(4)	0.123(5)	0.018(4)	0.035(5)	-0.003(4)
C1	0.056(3)	0.075(4)	0.128(6)	0.012(4)	0.004(3)	0.001(3)
C2	0.205(11)	0.122(7)	0.084(5)	-0.014(5)	0.045(6)	-0.085(7)
C3	0.096(6)	0.062(4)	0.079(5)	-0.003(4)	0.022(4)	-0.026(5)
C4	0.072(5)	0.092(5)	0.080(5)	-0.009(4)	0.004(4)	-0.036(4)
C5	0.063(4)	0.111(5)	0.071(4)	-0.014(4)	-0.006(3)	-0.003(4)
C6	0.053(3)	0.081(5)	0.111(5)	0.020(4)	0.026(3)	0.022(3)
C7	0.125(7)	0.059(4)	0.097(5)	0.008(4)	0.049(5)	0.026(5)
C8	0.114(6)	0.035(3)	0.097(5)	0.000(3)	0.008(4)	0.009(4)
C9	0.098(6)	0.068(4)	0.079(5)	-0.022(4)	0.014(4)	-0.032(5)
C10	0.074(4)	0.081(5)	0.075(5)	-0.030(4)	0.005(4)	-0.014(4)
C11	0.055(3)	0.081(4)	0.122(6)	0.029(5)	-0.003(4)	0.013(4)
C12	0.075(4)	0.094(6)	0.117(6)	-0.001(5)	0.011(4)	0.030(4)
C13	0.088(5)	0.068(4)	0.079(4)	-0.010(4)	0.004(4)	0.035(4)
C14	0.129(7)	0.050(3)	0.068(4)	-0.007(3)	0.027(4)	0.005(5)

8.4 Einkristallröntgenstrukturanalyse von LiDCA-TMEDA

8.4.1 Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung

Formel	$C_8H_{16}LiN_5$
M	189.19
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten [Å]	a = 10.1307(12)
	b = 8.1332(6)
	c = 14.8689(18)
	α = 90.00 °
	β = 106.672(14) °
	γ = 90.00 °
Zellvolumen [Å^3]	1173.6(2)
Z	4
Berechnete Dichte [g/cm^3]	1.071
μ [mm^{-1}]	0.069
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073
T [K]	200
Zahl der gesammelten Reflexe	5173
Zahl der unabhängigen Reflexe	1624 [R_{int} = 0.035]
Zahl der beobachteten Reflexe	1091
F(000)	408
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97, SHELXL-97
Anzahl der Parameter	127
Goodness-of-Fit in F^2	1.01
Gütefaktoren R (I > 2σI)	R1 = 0.0568, wR2 = 0.1636

8.4.2 Ausgewählte Geometrieparameter (Å, °)

N1-C1	1.142(4)	N1-Li1	1.987(5)
N2-C1	1.307(4)	N3-Li2	1.973(5)
N2-C2	1.301(4)	N4-Li2	2.078(5)
N3-C2	1.147(4)	N5-Li2	2.110(5)
N1-C1-N2	174.3(4)	C2-N3-Li2	155.01(1)
N2-C2-N3	173.7(3)	N3-Li2-N4	114.32(4)
C1-N2-C2	118.6(3)	N3-Li2-N5	120.13(2)
C1-N1-Li1	156.9(3)	N4-Li2-N5	88.00(19)

8.4.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter (Å^2)

Atom	**x**	**y**	**z**	***U***
N1	0.7690(3)	1.0422(3)	0.28570(18)	0.0493(9)
N2	0.7864(3)	0.8314(3)	0.17236(18)	0.0516(10)
N3	0.9879(3)	0.7925(3)	0.11538(17)	0.0502(10)
N4	0.3192(2)	0.9139(3)	0.14499(14)	0.0340(8)
N5	0.2286(2)	0.6707(3)	-0.00347(14)	0.0351(8)
C1	0.7830(3)	0.9459(4)	0.23334(19)	0.0358(9)
C2	0.8971(3)	0.8160(3)	0.14532(18)	0.0346(9)
C3	0.4054(4)	0.8593(5)	0.0855(2)	0.0744(16)
C4	0.3267(4)	0.8009(4)	-0.0066(2)	0.0629(14)
C5	0.4088(4)	0.9212(4)	0.2413(2)	0.0589(11)
C6	0.2562(5)	1.0733(5)	0.1210(3)	0.0916(16)
C7	0.2945(4)	0.5108(4)	0.0052(2)	0.0537(11)
C8	0.1119(4)	0.6732(5)	-0.0890(2)	0.0697(14)
Li2	0.1768(4)	0.7232(6)	0.1212(3)	0.0347(14)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
N1	0.0474(16)	0.0546(18)	0.0513(15)	-0.0119(14)	0.0229(12)	0.0042(14)
N2	0.0384(15)	0.0570(18)	0.0680(17)	-0.0287(14)	0.0289(13)	-0.0108(13)
N3	0.0361(15)	0.0621(19)	0.0558(16)	-0.0159(13)	0.0184(13)	0.0014(13)
N4	0.0396(14)	0.0313(14)	0.0312(12)	-0.0016(10)	0.0105(10)	-0.0037(11)
N5	0.0370(13)	0.0336(14)	0.0351(13)	-0.0043(10)	0.0109(11)	-0.0030(11)
C1	0.0289(16)	0.0417(18)	0.0399(15)	0.0009(15)	0.0149(13)	-0.0002(14)
C2	0.0311(16)	0.0354(18)	0.0357(15)	-0.0070(12)	0.0072(13)	-0.0002(14)
C3	0.074(3)	0.090(3)	0.073(2)	-0.022(2)	0.043(2)	-0.042(2)
C4	0.085(3)	0.063(2)	0.054(2)	-0.0107(17)	0.0412(19)	-0.028(2)
C5	0.054(2)	0.058(2)	0.0520(19)	0.0014(16)	-0.0052(16)	-0.0082(18)
C6	0.094(3)	0.040(2)	0.107(3)	0.005(2)	-0.025(3)	0.004(2)
C7	0.063(2)	0.052(2)	0.0491(18)	-0.0032(15)	0.0211(16)	0.0118(18)
C8	0.060(2)	0.094(3)	0.047(2)	-0.0033(18)	0.0026(18)	0.015(2)
Li2	0.030(2)	0.040(3)	0.038(2)	-0.004(2)	0.016(2)	-0.003(2)

8.5 Einkristallröntgenstrukturanalyse von Phenyldicyanamid

8.5.1 Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung

Formel	$C_8H_5N_3$
M	143.15
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten [Å]	a = 7.4864(7)
	b = 6.0980(4)
	c = 15.5461(16)
	α = 90.00 °
	β = 94.556(4) °
	γ = 90.00 °
Zellvolumen [Å^3]	707.47(11)
Z	4
Berechnete Dichte [g/cm^3]	1.344
μ [mm^{-1}]	0.087
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073
T [K]	200
Zahl der gesammelten Reflexe	2481
Zahl der unabhängigen Reflexe	1379 [R_{int} = 0.092]
Zahl der beobachteten Reflexe	680
F(000)	296
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97, SHELXL-97
Anzahl der Parameter	120
Goodness-of-Fit in F^2	0.90
Gütefaktoren R (I > 2σI)	R1 = 0.0545, wR2 = 0.1153

8.5.2 Ausgewählte Geometrieparameter (Å, °)

N1-C1	1.136(3)	N3-C2	1.352(3)
N2-C2	1.145(3)	N3-C3	1.452(3)
N3-C1	1.360(3)	C3-C4	1.376(3)
N1-C1-N3	178.2(3)	C1-N3-C2	116.98(19)
N2-C2-N3	179.4(2)	C1-N3-C3	121.10(18)
N3-C3-C4	119.07(18)	C2-N3-C3	121.40(18)

8.5.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter (Å^2)

Atom	**x**	**y**	**z**	***U***
N1	0.5655(3)	0.4796(3)	0.19932(14)	0.0522(9)
N2	0.9327(3)	-0.0247(3)	0.28829(14)	0.0477(8)
N3	0.7389(2)	0.1436(3)	0.16777(12)	0.0336(7)
C1	0.6450(3)	0.3262(4)	0.18622(15)	0.0371(9)
C2	0.8437(3)	0.0533(3)	0.23324(18)	0.0358(9)
C3	0.7451(3)	0.0676(3)	0.07951(15)	0.0289(8)
C4	0.6786(3)	0.2005(4)	0.01291(17)	0.0348(9)
C5	0.6832(3)	0.1276(4)	-0.07056(18)	0.0385(9)
C6	0.7529(3)	-0.0767(4)	-0.08718(19)	0.0389(9)
C7	0.8185(3)	-0.2073(4)	-0.01911(17)	0.0375(10)
C8	0.8154(3)	-0.1380(4)	0.06508(17)	0.0337(9)

Atom	x	y	z	*U*
H1	0.635(2)	0.346(3)	0.0267(12)	0.031(6)
H2	0.638(3)	0.217(3)	-0.1179(14)	0.038(6)
H3	0.757(2)	-0.126(3)	-0.1463(13)	0.022(6)
H4	0.869(3)	-0.352(3)	-0.0325(13)	0.038(6)
H5	0.861(3)	-0.229(3)	0.1135(14)	0.041(7)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
N1	0.0599(16)	0.0478(13)	0.0478(16)	-0.0010(11)	-0.0023(12)	0.0162(12)
N2	0.0518(15)	0.0443(13)	0.0459(15)	0.0050(11)	-0.0022(12)	0.0059(10)
N3	0.0357(13)	0.0326(11)	0.0322(13)	0.0026(10)	0.0002(10)	0.0056(9)
C1	0.0371(17)	0.0406(14)	0.0327(16)	0.0007(13)	-0.0021(12)	0.0006(12)
C2	0.0355(16)	0.0322(13)	0.0402(16)	-0.0006(12)	0.0059(13)	-0.0002(11)
C3	0.0234(14)	0.0313(12)	0.0318(15)	-0.0010(12)	0.0003(12)	-0.0035(10)
C4	0.0328(16)	0.0302(14)	0.0410(18)	0.0075(13)	0.0013(13)	0.0011(11)
C5	0.0371(15)	0.0433(15)	0.0346(17)	0.0078(14)	-0.0010(13)	0.0002(13)
C6	0.0349(16)	0.0492(15)	0.0328(17)	-0.0054(15)	0.0032(14)	-0.0040(12)
C7	0.0324(16)	0.0346(14)	0.0456(19)	-0.0034(13)	0.0040(13)	0.0002(12)
C8	0.0318(14)	0.0307(13)	0.0379(17)	0.0034(13)	-0.0021(12)	0.0001(11)

8.6 Einkristallröntgenstrukturanalyse von Natriumnitrocyanamid

8.6.1 Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung

Formel	CN_3NaO_2
M	109.02
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten [Å]	a = 3.5888(4)
	b = 15.414(2)
	c = 6.7803(7)
	α = 90.00 °
	β = 101.035(13) °
	γ = 90.00 °
Zellvolumen [Å^3]	368.14(8)
Z	4
Berechnete Dichte [g/cm^3]	1.967
μ [mm^{-1}]	0.273
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073
T [K]	200
Zahl der gesammelten Reflexe	3164
Zahl der unabhängigen Reflexe	828 [R_{int} = 0.032]
Zahl der beobachteten Reflexe	683
F(000)	216
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97, SHELXL-97
Anzahl der Parameter	64
Goodness-of-Fit in F^2	1.03
Gütefaktoren R (I > 2σI)	R1 = 0.0250, wR2 = 0.0685

8.6.2 Ausgewählte Geometrieparameter (Å, °)

N1-O1	1.234(1)	N2-C	1.340(2)
N1-O2	1.250(1)	C-N3	1.148(2)
N1-N2	1.338(1)	Na-O1	2.369(1)

N1-N2-C	111.2(1)	O1-N1-O2	122.1(1)
N2-C-N3	172.4(1)	O1-N1-N2	122.1(1)
Na-O1-N1	143.5(1)	O2-N1-N2	115.8(1)

8.6.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter (Å^2)

Atom	**x**	**y**	**z**	***U***
Na	-0.27315(14)	0.09819(3)	0.75493(7)	0.0167(2)
O1	-0.4122(3)	0.09900(6)	0.39899(14)	0.0248(3)
O2	-0.2342(3)	0.00156(6)	0.20445(17)	0.0235(3)
N1	-0.2862(3)	0.07884(6)	0.24817(15)	0.0144(3)
N2	-0.2068(3)	0.13814(6)	0.11822(16)	0.0164(3)
N3	-0.2973(3)	0.29083(7)	0.21544(19)	0.0210(3)
C	-0.2631(3)	0.21874(8)	0.18058(19)	0.0154(3)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Na	0.0184(3)	0.0155(3)	0.0167(3)	-0.0001(2)	0.0047(2)	0.0004(2)
O1	0.0336(6)	0.0280(5)	0.0151(5)	0.0020(4)	0.0101(4)	-0.0006(4)
O2	0.0235(5)	0.0106(4)	0.0354(6)	0.0001(4)	0.0033(4)	0.0018(3)
N1	0.0138(5)	0.0132(5)	0.0151(5)	0.0006(4)	-0.0001(4)	0.0003(3)
N2	0.0227(5)	0.0120(5)	0.0161(5)	0.0004(4)	0.0078(4)	0.0005(4)
N3	0.0224(6)	0.0158(6)	0.0247(6)	-0.0009(4)	0.0040(5)	-0.0001(4)
C	0.0142(5)	0.0165(6)	0.0155(6)	0.0018(4)	0.0031(5)	-0.0009(4)

8.7 Einkristallröntgenstrukturanalyse von Kaliumdinitrosomethanid

8.7.1 Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung

Formel	$CHKN_2O_2$
M	112.13
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I\bar{4}2d$ (Nr. 122)
Gitterkonstanten [Å]	a = 9.2329(12)
	b = 9.2329(12)
	c = 9.3868(9)
Zellvolumen [Å^3]	800.2(2)
Z	8
Berechnete Dichte [g/cm^3]	1.862
μ [mm^{-1}]	1.166
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073
T [K]	295
Zahl der gesammelten Reflexe	724
Zahl der unabhängigen Reflexe	315 [R_{int} = 0.0205]
Zahl der beobachteten Reflexe	303
F(000)	448
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97, SHELXL-97
Anzahl der Parameter	29
Goodness-of-Fit in F^2	1.07
Gütefaktoren R (I > 2σI)	R1 = 0.0150, wR2 = 0.0335

8.7.2 Ausgewählte Geometrieparameter (Å, °)

N1-O1	1.264(2)	C1-H1	0.930(3)
N1-C1	1.321(2)	K1-O1	2.803(1)
O1-N1-C1	116.9(2)	N1-C1-H1	122.3(1)
N1-C1-N1'	115.4(2)	K1-O1-N1	131.66(11)

8.7.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter (Å^2)

Atom	**x**	**y**	**z**	***U***
K1	0.7500	0.5752(1)	0.8750	0.033(1)
O1	0.6586(2)	0.9549(2)	1.0918(1)	0.044(1)
N1	0.7036(2)	0.8849(2)	0.9848(2)	0.041(1)
C1	0.7500	0.9614(2)	0.8750	0.033(1)
H1	0.7500	1.0621(2)	0.8750	0.040

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
K1	0.034(1)	0.033(1)	0.032(1)	0.000	0.002(1)	0.000
O1	0.053(1)	0.045(1)	0.033(1)	-0.001(1)	0.011(1)	0.002(1)
N1	0.055(1)	0.035(1)	0.032(1)	0.000(1)	0.004(1)	0.001(1)
C1	0.040(2)	0.025(1)	0.034(1)	0.000	0.000(2)	0.000

8.8 Einkristallröntgenstrukturanalyse von Cäsiumdinitrosomethanid

8.8.1 Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung

Formel	$CHCsN_2O_2$
M	205.94
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten [Å]	a = 4.6921(1)
	b = 12.7144(3)
	c = 7.8490(2)
	α = 90.00 °
	β = 99.2655(12) °
	γ = 90.00 °
Zellvolumen [Å^3]	462.14(2)
Z	4
Berechnete Dichte [g/cm^3]	2.960
μ [mm^{-1}]	7.873
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073
T [K]	293
Zahl der gesammelten Reflexe	7663
Zahl der unabhängigen Reflexe	1060 [R_{int} = 0.047]
Zahl der beobachteten Reflexe	943
F(000)	368
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97, SHELXL-97
Anzahl der Parameter	59
Goodness-of-Fit in F^2	1.19
Gütefaktoren R (I > 2σI)	R1 = 0.0184, wR2 = 0.0386

8.8.2 Ausgewählte Geometrieparameter (Å, °)

N1-O1	1.277(3)	N2-C1	1.338(4)
N2-O2	1.268(3)	C1-H1	1.148(2)
N1-C1	1.333(4)	Cs-O2	3.049(2)
O1-N1-C1	115.1(2)	N1-C1-H1	123.1(1)
O2-N2-C1	115.2(3)	N2-C1-H1	122.1(1)
N1-C1-N2	114.7(3)	Cs-O2-N2	170.48(19)

8.8.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter (Å^2)

Atom	**x**	**y**	**z**	***U***
Cs	0.23956(3)	0.33603(1)	0.56727(2)	0.0251(1)
O1	0.3219(5)	0.57242(16)	0.6433(3)	0.0323(7)
O2	0.1728(5)	0.64057(19)	1.1719(3)	0.0401(8)
N1	0.4154(5)	0.61361(18)	0.7901(3)	0.0265(7)
N2	0.3403(6)	0.64727(19)	1.0606(3)	0.0284(8)
C1	0.2412(6)	0.6036(2)	0.9074(4)	0.0255(9)
H1	0.068(7)	0.569(2)	0.886(4)	0.035(9)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cs	0.0235(1)	0.0259(1)	0.0267(1)	-0.0003(1)	0.0060(1)	0.0010(1)
O1	0.0411(13)	0.0314(11)	0.0250(11)	-0.0027(9)	0.0071(10)	-0.0015(10)
O2	0.0393(14)	0.0573(15)	0.0262(12)	-0.0022(11)	0.0126(11)	-0.0073(11)
N1	0.0283(13)	0.0239(12)	0.0276(13)	-0.0009(11)	0.0055(11)	0.0018(10)
N2	0.0265(13)	0.0313(14)	0.0276(14)	-0.0021(11)	0.0051(11)	-0.0004(11)
C1	0.0230(16)	0.0276(16)	0.0257(15)	0.0015(13)	0.0036(13)	-0.0042(13)

8.9 Einkristallröntgenstrukturanalyse von Cäsiumnitrocyanmethanid

8.9.1 Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung

Formel	$C_2HCsN_2O_2$
M	217.95
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$ (Nr. 19)
Gitterkonstanten [Å]	a = 5.0922(2)
	b = 8.1641(3)
	c = 12.8016(6)
Zellvolumen [Å^3]	532.20(4)
Z	4
Berechnete Dichte [g/cm^3]	2.720
μ [mm^{-1}]	6.845
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073
T [K]	200
Zahl der gesammelten Reflexe	4685
Zahl der unabhängigen Reflexe	1210 [R_{int} = 0.045]
Zahl der beobachteten Reflexe	2465
F(000)	392
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97, SHELXL-97
Anzahl der Parameter	68
Goodness-of-Fit in F^2	1.01
Gütefaktoren R (I > 2σI)	R1 = 0.0234, wR2 = 0.0424

8.9.2 Ausgewählte Geometrieparameter (Å, °)

N1-C1	1.146(6)	N2-O2	1.278(4)
N2-C2	1.328(5)	C1-C2	1.403(3)
N2-O1	1.281(4)	Cs-O1	3.072(3)
N1-C1-C2	178.4(4)	O1-N2-O2	119.0(3)
N2-C2-C1	119.4(4)	Cs-O1-N2	123.8(3)

8.9.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter (Å^2)

Atom	**x**	**y**	**z**	***U***
Cs	0.54606(5)	0.76906(3)	0.84901(2)	0.0291(1)
O1	0.6680(5)	0.9149(3)	0.6332(3)	0.0308(10)
O2	0.9624(6)	1.0852(3)	0.5689(2)	0.0351(10)
N1	0.9493(7)	0.5337(5)	0.6559(4)	0.0457(14)
N2	0.9009(6)	0.9412(4)	0.5994(3)	0.0249(11)
C1	1.0029(7)	0.6633(5)	0.6288(3)	0.0263(14)
C2	1.0759(8)	0.8207(5)	0.5958(4)	0.0287(14)
H	1.238(9)	0.853(6)	0.559(4)	0.039(12)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cs	0.0277(1)	0.0266(2)	0.0331(2)	0.0001(1)	0.0027(1)	-0.0029(1)
O1	0.0156(14)	0.0339(18)	0.043(2)	0.0056(15)	0.0065(14)	0.0015(12)
O2	0.0375(16)	0.0247(16)	0.043(2)	0.0096(14)	0.0063(16)	-0.0021(15)
N1	0.047(2)	0.032(2)	0.058(3)	0.011(2)	0.000(3)	0.0045(18)
N2	0.022(2)	0.028(2)	0.0248(19)	-0.0013(16)	0.0009(15)	-0.0044(15)
C1	0.022(2)	0.032(2)	0.025(3)	-0.0029(19)	0.0001(18)	0.0074(17)
C2	0.024(2)	0.028(2)	0.034(3)	-0.007(2)	0.004(2)	0.0023(19)

8.10 Einkristallröntgenstrukturanalyse von Kalium-NtNCM

8.10.1 Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung

Formel	$C_2KN_3O_3$
M	153.14
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten [Å]	a = 4.8112(3)
	b = 7.5510(5)
	c = 14.9095(10)
	α = 90.00 °
	β = 93.086(4)
	γ = 90.00 °
Zellvolumen [$Å^3$]	540.87(6)
Z	4
Berechnete Dichte [g/cm^3]	1.881
μ [mm^{-1}]	0.909
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073
T [K]	200
Zahl der gesammelten Reflexe	4842
Zahl der unabhängigen Reflexe	1041 [R_{int} = 0.053]
Zahl der beobachteten Reflexe	804
F(000)	304
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97, SHELXL-97
Anzahl der Parameter	82
Goodness-of-Fit in F^2	1.07
Gütefaktoren R (I > 2σI)	R1 = 0.0359, wR2 = 0.0787

8.10.2 Ausgewählte Geometrieparameter (Å, °)

N1-C1	1.419(3)	O2-N1	1.236(4)
N2-C1	1.322(3)	O3-N2	1.273(3)
N3-C2	1.138(4)	C1-C2	1.422(5)
O1-N1	1.234(3)	K-O3	2.7440(19)
N1-C1-N2	117.3(2)	O2-N1-C1	119.7(2)
N1-C1-C2	117.7(2)	O3-N2-C1	115.6(2)
N2-C1-C2	124.9(2)	C1-C2-N3	173.2(3)
O1-N1-C1	117.5(2)	K-O3-N2	136.20(14)

8.10.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter ($Å^2$)

Atom	**x**	**y**	**z**	***U***
K	1.07141(11)	0.35345(7)	0.15008(4)	0.0264(2)
O1	0.4533(4)	0.0992(2)	0.09930(13)	0.0386(7)
O2	0.8182(4)	0.0274(2)	0.18316(12)	0.0365(6)
O3	0.5838(4)	-0.4684(2)	0.17393(12)	0.0323(6)
N1	0.6008(5)	-0.0117(3)	0.13970(14)	0.0271(7)
N2	0.6627(4)	-0.3081(3)	0.18244(14)	0.0273(7)
N3	0.0975(5)	-0.2827(4)	0.03128(16)	0.0409(8)
C1	0.5145(5)	-0.1912(3)	0.13427(16)	0.0231(8)
C2	0.2798(6)	-0.2325(4)	0.07600(17)	0.0280(9)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
K	0.0272(3)	0.0230(3)	0.0285(3)	-0.0003(3)	-0.0033(2)	-0.0001(3)
O1	0.0496(12)	0.0262(11)	0.0403(11)	0.0077(9)	0.0044(10)	0.0098(9)
O2	0.0382(11)	0.0328(11)	0.0381(11)	-0.0022(9)	-0.0023(9)	-0.0134(9)
O3	0.0353(11)	0.0201(10)	0.0417(11)	0.0036(8)	0.0039(9)	-0.0007(8)
N1	0.0315(13)	0.0250(12)	0.0250(12)	0.0017(10)	0.0045(10)	0.0013(10)
N2	0.0263(12)	0.0231(12)	0.0328(12)	0.0008(10)	0.0037(10)	-0.0018(10)
N3	0.0357(14)	0.0525(16)	0.0333(14)	-0.0017(12)	-0.0088(12)	-0.0061(13)
C1	0.0224(14)	0.0231(14)	0.0239(14)	-0.0006(11)	0.0011(11)	-0.0001(11)
C2	0.0307(16)	0.0295(15)	0.0244(15)	0.0009(12)	0.0058(13)	0.0009(12)

8.11 Einkristallröntgenstrukturanalyse von $[Me_4N]^+NtNCM^-$

8.11.1 Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung

Formel	$C_6H_{12}N_4O_3$
M	188.19
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$ (Nr. 19)
Gitterkonstanten [Å]	a = 7.8152(2)
	b = 7.9263(3)
	c = 15.6743(5)
Zellvolumen [Å^3]	970.95(5)
Z	4
Berechnete Dichte [g/cm^3]	1.287
μ [mm^{-1}]	0.104
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073
T [K]	200
Zahl der gesammelten Reflexe	8911
Zahl der unabhängigen Reflexe	1701 [R_{int} = 0.051]
Zahl der beobachteten Reflexe	1253
F(000)	400
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97, SHELXL-97
Anzahl der Parameter	168
Goodness-of-Fit in F^2	1.06
Gütefaktoren R (I > 2σI)	R1 = 0.0406, wR2 = 0.0997

8.11.2 Ausgewählte Geometrieparameter (Å, °)

N1-C1	1.420(3)	O2-N1	1.221(3)
N2-C1	1.307(3)	O3-N2	1.280(3)
N3-C2	1.137(5)	C1-C2	1.407(4)
O1-N1	1.233(2)		
N1-C1-N2	118.2(2)	O2-N1-C1	119.7(2)
N1-C1-C2	116.9(2)	O3-N2-C1	115.8(2)
N2-C1-C2	124.8(2)	C1-C2-N3	175.2(3)
O1-N1-C1	116.9(2)		

8.11.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter (Å^2)

Atom	**x**	**y**	**z**	***U***
O1	0.7649(2)	-0.0723(2)	-0.09343(8)	0.0503(6)
O2	0.9132(3)	-0.2080(3)	0.00049(13)	0.0732(8)
O3	0.7209(3)	0.0827(2)	0.17874(9)	0.0579(6)
N1	0.8090(2)	-0.1000(3)	-0.01922(12)	0.0423(7)
N2	0.7871(3)	-0.0170(3)	0.12363(11)	0.0437(7)
N3	0.5190(4)	0.2271(5)	0.00207(19)	0.0859(11)
C1	0.7346(3)	0.0026(3)	0.04509(12)	0.0305(6)
C2	0.6170(4)	0.1259(4)	0.01808(14)	0.0456(9)
N4	0.7564(2)	-0.4435(2)	0.24861(10)	0.0315(6)
C3	0.9163(3)	-0.4492(5)	0.19639(18)	0.0461(10)
C4	0.7540(5)	-0.2860(3)	0.30114(17)	0.0475(9)
C5	0.7498(5)	-0.5913(3)	0.30778(17)	0.0462(9)
C6	0.6061(3)	-0.4464(5)	0.19014(18)	0.0479(10)
H3A	1.001(4)	-0.453(4)	0.2362(18)	0.070(9)
H3B	0.918(4)	-0.347(5)	0.1580(17)	0.065(9)
H3C	0.910(3)	-0.564(4)	0.1598(14)	0.041(6)
H4A	0.639(4)	-0.290(4)	0.3401(17)	0.065(8)
H4B	0.757(4)	-0.181(3)	0.2582(14)	0.049(6)
H4C	0.859(4)	-0.288(4)	0.3391(17)	0.061(9)
H5A	0.650(3)	-0.580(4)	0.3456(13)	0.036(7)
H5B	0.857(4)	-0.584(5)	0.3337(18)	0.069(9)
H5C	0.746(4)	-0.687(3)	0.2752(13)	0.040(6)
H6A	0.492(4)	-0.445(4)	0.2286(15)	0.056(7)
H6B	0.621(4)	-0.561(5)	0.1576(19)	0.082(11)
H6C	0.610(3)	-0.353(4)	0.1568(15)	0.047(8)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O1	0.0608(11)	0.0642(11)	0.0259(8)	-0.0070(7)	0.0012(8)	0.0041(11)
O2	0.0914(16)	0.0652(15)	0.0629(12)	0.0042(12)	0.0108(12)	0.0417(12)
O3	0.0769(13)	0.0682(12)	0.0286(8)	-0.0097(9)	0.0018(9)	0.0050(11)
N1	0.0472(12)	0.0410(13)	0.0388(12)	-0.0003(10)	0.0027(10)	0.0054(11)
N2	0.0509(12)	0.0500(13)	0.0301(10)	0.0020(10)	0.0006(9)	0.0039(12)
N3	0.086(2)	0.114(2)	0.0578(16)	0.0148(16)	0.0081(14)	0.0587(18)
C1	0.0343(11)	0.0326(12)	0.0246(10)	0.0013(9)	0.0023(9)	0.0027(12)
C2	0.0520(15)	0.0557(18)	0.0290(12)	0.0013(12)	0.0077(12)	0.0143(15)
N4	0.0321(10)	0.0304(10)	0.0321(9)	-0.0024(8)	-0.0006(9)	0.0007(11)
C3	0.0343(14)	0.059(2)	0.0451(17)	0.0000(18)	-0.0005(12)	0.0046(14)
C4	0.0670(19)	0.0320(14)	0.0435(14)	-0.0033(12)	0.0075(18)	-0.0013(16)
C5	0.0551(18)	0.0320(14)	0.0516(15)	0.0064(13)	0.0001(17)	-0.0040(17)
C6	0.0378(15)	0.057(2)	0.0490(17)	0.0047(17)	-0.0107(12)	0.0005(15)

8.12 Einkristallröntgenstrukturanalyse von EMI^+NtNCM^-

8.12.1 Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung

Formel	$C_8H_{11}N_5O_3$
M	225.21
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten [Å]	a = 4.5577(9)
	b = 17.398(3)
	c = 14.363(4)
	α = 90.00 °
	β = 103.10(3) °
	γ = 90.00 °
Zellvolumen [$Å^3$]	1109.3(4)
Z	4
Berechnete Dichte [g/cm^3]	1.349
μ [mm^{-1}]	0.106
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073
T [K]	293
Zahl der gesammelten Reflexe	8434
Zahl der unabhängigen Reflexe	1526 [R_{int} = 0.061]
Zahl der beobachteten Reflexe	1179
F(000)	472
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97, SHELXL-97
Anzahl der Parameter	147
Goodness-of-Fit in F^2	1.20
Gütefaktoren R (I > 2σI)	R1 = 0.0715, wR2 = 0.1565

8.12.2 Ausgewählte Geometrieparameter (Å, °)

N1-C1	1.408(4)	O2-N1	1.238(4)
N2-C1	1.332(5)	O3-N2	1.262(4)
N3-C2	1.142(4)	C1-C2	1.415(5)
O1-N1	1.232(4)		
C1-C2-N3	174.7(4)	O1-N1-O2	122.8(3)
C1-N2-O3	116.5(3)		

8.12.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter (Å^2)

Atom	x	y	z	*U*
O1	-0.3305(8)	-0.30749(16)	0.0079(2)	0.0900(11)
O2	-0.4890(7)	-0.37921(15)	0.1099(2)	0.0790(10)
O3	-0.8304(7)	-0.19970(16)	0.2076(2)	0.0854(10)
N1	-0.4595(8)	-0.31583(18)	0.0739(3)	0.0632(9)
N2	-0.7273(8)	-0.25946(19)	0.1768(3)	0.0689(10)
N3	-0.5065(8)	-0.1175(2)	0.0385(2)	0.0695(10)
C1	-0.5754(8)	-0.2494(2)	0.1086(3)	0.0513(9)
C2	-0.5287(9)	-0.1777(2)	0.0678(3)	0.0564(11)
N4	-0.0685(6)	-0.39325(16)	0.3339(2)	0.0497(8)
N5	0.0614(6)	-0.49146(16)	0.2613(2)	0.0501(8)
C3	0.0653(8)	-0.4155(2)	0.2658(3)	0.0523(10)
C4	-0.0810(8)	-0.5185(2)	0.3291(3)	0.0546(10)
C5	-0.1602(8)	-0.4576(2)	0.3744(3)	0.0558(10)
C6	-0.1160(9)	-0.3133(2)	0.3593(3)	0.0647(12)
C7	0.1735(9)	-0.5390(2)	0.1913(3)	0.0647(12)
C8	-0.0767(10)	-0.5661(3)	0.1113(3)	0.0828(14)
H3	0.1485	-0.3829	0.2273	0.063
H4	-0.1159	-0.5698	0.3414	0.065
H5	-0.2594	-0.4587	0.4243	0.067
H6A	-0.0376	-0.3061	0.4266	0.097
H6B	-0.3276	-0.3020	0.3437	0.097
H6C	-0.0137	-0.2796	0.3243	0.097
H7A	0.2797	-0.5832	0.2237	0.078
H7B	0.3155	-0.5091	0.1651	0.078
H8A	-0.1886	-0.5226	0.0810	0.124
H8B	-0.2081	-0.5994	0.1364	0.124
H8C	0.0064	-0.5936	0.0654	0.124

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O1	0.117(3)	0.077(2)	0.094(2)	-0.0148(18)	0.062(2)	-0.0026(18)
O2	0.099(2)	0.0465(17)	0.091(2)	0.0093(15)	0.0191(18)	0.0065(16)
O3	0.113(3)	0.0605(18)	0.099(2)	0.0112(16)	0.059(2)	0.0153(17)
N1	0.071(2)	0.049(2)	0.070(2)	-0.0074(18)	0.016(2)	0.0017(17)
N2	0.077(2)	0.057(2)	0.075(3)	0.0084(19)	0.023(2)	0.0025(19)
N3	0.085(3)	0.058(2)	0.071(2)	0.0078(19)	0.031(2)	-0.0068(19)
C1	0.057(2)	0.048(2)	0.049(2)	0.0027(19)	0.015(2)	-0.0034(19)
C2	0.060(3)	0.058(3)	0.053(3)	-0.002(2)	0.017(2)	-0.005(2)
N4	0.056(2)	0.0463(18)	0.0480(19)	0.0000(15)	0.0135(16)	0.0029(15)
N5	0.048(2)	0.0515(19)	0.052(2)	-0.0019(15)	0.0137(16)	0.0013(15)
C3	0.053(2)	0.050(2)	0.056(2)	0.0062(19)	0.017(2)	0.0029(19)
C4	0.060(3)	0.050(2)	0.056(2)	0.0074(19)	0.018(2)	-0.0025(19)
C5	0.062(3)	0.055(2)	0.054(2)	0.005(2)	0.021(2)	0.000(2)
C6	0.084(3)	0.049(2)	0.060(3)	-0.0023(19)	0.014(2)	0.007(2)
C7	0.065(3)	0.058(2)	0.079(3)	-0.007(2)	0.034(2)	0.006(2)
C8	0.086(3)	0.097(3)	0.070(3)	-0.027(3)	0.026(3)	0.009(3)

8.13 NMR-Daten der Imidazoliumkationen und des Kations $[Me_4N]^+$

Kation	$\delta(^1H)$ (ppm)[a]	$\delta(^{13}C)$ (ppm)[b]	$\delta(^{14}N)$ (ppm)[c]
EMI^+	N1-C<u>H</u>$_2$CH$_3$. 3.94	N1-<u>C</u>H$_2$CH$_3$. 44.9	N3. –197
	N1-CH$_2$C<u>H</u>$_3$. 1.11	N1-CH$_2$<u>C</u>H$_3$. 15.5	N1. –212
	N3-C<u>H</u>$_3$. 3.64	N3-<u>C</u>H$_3$. 36.4	
	C2-<u>H</u>. 9.67	C2. 136.3	
	C4-<u>H</u>. 7.31	C4. 122.0	
	C5-<u>H</u>. 7.29	C5. 123.6	
BMI^+	N1-C<u>H</u>$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$. 3.99	N1-<u>C</u>H$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$. 49.5	N3. –196
	N1-CH$_2$C<u>H</u>$_2$CH$_2$CH$_3$. 1.55	N1-CH$_2$<u>C</u>H$_2$CH$_2$CH$_3$. 31.9	N1. –206
	N1-CH$_2$CH$_2$C<u>H</u>$_2$CH$_3$. 1.00	N1-CH$_2$CH$_2$<u>C</u>H$_2$CH$_3$. 19.2	
	N1-CH$_2$CH$_2$CH$_2$C<u>H</u>$_3$. 0.58	N1-CH$_2$CH$_2$CH$_2$<u>C</u>H$_3$. 13.2	
	N3-C<u>H</u>$_3$. 3.77	N3-<u>C</u>H$_3$. 36.3	
	C2-<u>H</u>. 10.13	C2. 137.3	
	C4-<u>H</u>. 7.47	C4. 122.1	
	C5-<u>H</u>. 7.30	C5. 123.7	
HMI^+	N1-C<u>H</u>$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$. 3.98	N1-<u>C</u>H$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$. 49.8	N3. –198
	N1-CH$_2$C<u>H</u>$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$. 1.66	N1-CH$_2$<u>C</u>H$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$. 31.0	N1. –201
	N1-CH$_2$CH$_2$C<u>H</u>$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$. 1.09	N1-CH$_2$CH$_2$<u>C</u>H$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$. 29.8	
	N1-CH$_2$CH$_2$CH$_2$C<u>H</u>$_2$CH$_2$CH$_3$. 1.08	N1-CH$_2$CH$_2$CH$_2$<u>C</u>H$_2$CH$_2$CH$_3$. 25.6	
	N1-CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$C<u>H</u>$_2$CH$_3$. 1.07	N1-CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$<u>C</u>H$_2$CH$_3$. 22.2	
	N1-CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$C<u>H</u>$_3$. 0.64	N1-CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$<u>C</u>H$_3$. 13.7	
	N3-C<u>H</u>$_3$. 3.73	N3-<u>C</u>H$_3$. 35.9	
	C2-<u>H</u>. 8.50	C2. 135.9	
	C4-<u>H</u>. 7.26	C4. 122.3	
	C5-<u>H</u>. 7.25	C5. 123.7	
$[Me_4N]^+$	N-C<u>H</u>$_3$. 3.05	N-<u>C</u>H$_3$. 54.9	N. –339

[a] In [D6]DMSO bei 400 MHz und 25 °C gemessene δ-Werte; [b] in [D6]DMSO bei 101 MHz und 25 °C gemessene δ-Werte; [c] in [D6]DMSO bei 28.9 MHz und 25 °C gemessene δ-Werte.

9 Literatur

[1] a) L. Birckenbach, K. Kellermann, *Ber.* **1925**, *58B*, 786-94; b) L. Birckenbach, K. Kellermann, *Ber.* **1925**, *58B*, 2377; c) L. Birckenbach, K. Huttner, W. Stein, *Ber.* **1929**, *62B*, 2065-75 und 2261-77; d) L. Birckenbach, M. Linhard, *Ber.* **1930**, *63B*, 2528-44, 2544-58 und 2588.
[2] a) A. M. Golub, H. Köhler, *Chemie der Pseudohalogenide*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1979**; b) A. M. Golub, H. Köhler, V. V. Stopenko, *Chemistry of Pseudohalides*, Elsevier, Amsterdam, **1986**.
[3] A. Schulz, *Habilitationsschrift*, LMU München, **2001**.
[4] H. G. Grimm, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1925**, *31*, 474.
[5] J. Falbe, M. Regitz, *Römpp Chemie Lexikon CD*, 9. Aufl., Georg Thieme, Stuttgart, New York, **1995**.
[6] H.-D. Martin, *Chemie in unserer Zeit* **1978**, *12*, 71.
[7] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1919**, *41*, 1543-59.
[8] a) M. Elian, M. M. L. Chen, D. M. P. Mingos, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1148-55; b) R. Hoffmann, *Science* **1981**, *211*, 995-1002; c) R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 725-39, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 711-24.
[9] a) A. A. Pinkerton, J. P. Ritchie, *J. Mol. Struct.* **2003**, *657*, 57-74; b) T. M. Klapötke, P. Mayer, A. Schulz, J. J. Weigand, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2032-3.
[10] a) N. N. Greenwood, R. Little, M. J. Sprague, *J. Chem. Soc.* **1964**, *(4)*, 1292-5; b) I. D. Sadekov, V. V. Skopenko, A. S. Burlov, E. I. Ivanova, A. D. Garnovskii, *Russ. J. Gen. Chem.* **1997**, *67*, 1058-67.
[11] a) A. Schmidpeter, F. Zwaschka, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 747; b) A. Schmidpeter, F. Zwaschka, G. Burget, W. S. Sheldrick, *Z. anorg. allg. Chem.* **1985**, *527*, 17-32.
[12] a) F. Sommer, *Ber.* **1915**, *48*, 1833-41; b) A. W. Browne, A. B. Hoel, *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, *44*, 2106-16; c) E. Lieber, E. Oftedahl, C. N. R. Rao, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 194-9.
[13] a) M.-J. Crawford, T. M. Klapötke, *J. Fluor. Chem.* **1998**, *92*, 153-6; b) M.-J. Crawford, T. M. Klapötke, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *294*, 68-72; c) M.-J. Crawford, T. M. Klapötke, P. Klüfers, P. Mayer, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 9052-3; d) M.-J. Crawford, T. M. Klapötke, P. Mayer, M. Vogt, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1370-8.
[14] a) W. Madelung, E. Kern, *Liebigs Ann. Chem.* **1922**, *427*, 26-34; b) A. P. Purdy, E. Houser, C. F. George, *Polyhedron*, **1997**, *16*, 3671-9; c) B. Jürgens, W. Milius, P. Morys, W. Schnick, *Z. anorg. allg. Chem.* **1998**, *624*, 91-7; d) B. Jürgens, E. Irran, J. Schneider, W. Schnick, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 665-70; e) E. Irran, B. Jürgens, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5372-81.
[15] a) H. Wieland, *Ber.* **1905**, *38*, 1445; b) H. Wieland, H. Bauer, *Ber.* **1906**, *39*, 1480; c) H. Wieland, *Liebigs Ann. Chem.* **1907**, *353*, 65; d) H. Wieland, H. Hess, *Ber.* **1909**, *42*, 4175-91.
[16] W. Steinkopf, *Ber.* **1909**, *42*, 617-21.
[17] a) P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3926-45; b) P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic liquids in synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
[18] E. Allenstein, V. Beyl, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 3551-63.
[19] W. E. Steinmetz, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2777-82.
[20] E. A. Noe, M. Raban, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5811-20.
[21] E. Allenstein, V. Beyl, W. Eitel, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 4089-103.
[22] A. Hinderer, H. Hess, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 492-5.
[23] J. C. Evans, C. T. Goralski, C. L. Rand, P. C. Vosjepka (Hoechst Marion Roussel Inc.), *US 5599986*, **1997**.
[24] a) Y. Han, H. Hu, *Synthesis* **1990**, *(2)*, 122-4; b) H. Shu, Y. Q. Wang, P. Q. Cai, C. Guo, *Chin. Chem. Lett.* **2007**, *18*, 777-8.
[25] S. Weiss (SKW Trostberg AG), *Offenlegung DE 2757586*, **1979**.
[26] K. Takizawa, T. Suyama, J. Yamaguchi, S. Mikkaichi, *Nippon Kagaku Kaishi* **2000**, *(12)*, 859-69.
[27] a) D. Tahmassebi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, *(4)*, 613-7; b) I. A. Koppel, P. Burk, I. Koppel, I. Leito, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5594-600; c) K.-S. Song, L. Liu, Q.-X. Guo, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 9909-23; d) C. H. Langley, D. M. Pawar, E. A. Noe, *Theochem* **2005**, *732*, 99-111; e) J. M. Alia, H. G. M. Edwards, *Int. J. Quantum Chem.* **2007**, *107*, 1170-80.
[28] N. G. Clark, *J. Chem. Res., Syn.* **1981**, *(5)*, 148.
[29] F. Lohse, H. Zondler (Ciba-Geigy AG), *EP 87393 A2*, **1983**.
[30] W. Madelung, E. Kern, *Liebigs Ann. Chem.* **1922**, *427*, 1-26.
[31] a) M. Kuhn, R. Mecke, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 3010-5; b) H. Köhler, A. Kolbe, G. Lux, *Z. anorg. allg. Chem.* **1977**, *428*, 103-12; c) B. Jürgens, H. A. Höppe, W. Schnick, *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 821-5; d) B. Jürgens, E. Irran, H. A. Höppe, W. Schnick, *Z. anorg. allg. Chem.* **2004**, *630*, 219-23.
[32] F. Thalhammer, H. Trautz (SKW Trostberg AG), *DE 19904877 A1*, **2000**.
[33] P. Starynowicz, *Acta Cryst.* **1991**, *C47*, 2198-9.

[34] a) B. Jürgens, E. Irran, W. Schnick, *J. Solid State Chem.* **2001**, *157*, 241-9; b) W. Schnick, S. Schmid, B. Jürgens, E. Irran, *Z. anorg. allg. Chem.* **2005**, *631*, 1512-15.
[35] a) B. Jürgens, H. A. Höppe, E. Irran, W. Schnick, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4849-51; b) B. V. Lotsch, W. Kockelmann, J. Senker, W. Schnick, *J. Solid State Chem.* **2003**, *176*, 180-91; c) B. V. Lotsch, J. Senker, W. Schnick, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 895-904; d) B. V. Lotsch, W. Schnick, E. Naumann, J. Senker, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 11680-91.
[36] B. V. Lotsch, W. Schnick, *New J. Chem.* **2004**, *28*, 1129-36.
[37] a) B. Jürgens, E. Irran, W. Schnick, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 72-8; b) A. Nag, W. Schnick, *Z. anorg. allg. Chem.* **2006**, *632*, 609-14; c) A. Nag, P. J. Schmidt, W. Schnick, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5738-45.
[38] B. V. Lotsch, W. Schnick, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3976-82.
[39] a) D. Mal, S. Koner, J.-P. Tuchagues, G. M. Rosair, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 3575-80; b) S. G. Telfer, J. D. Wuest, *Chem. Commun.* **2007**, *(30)*, 3166-8; c) J. Chakraborty, P. Roy, H. Mayer-Figge, W. S. Sheldrick, P. Banerjee, *Polyhedron* **2007**, *26*, 3609-16; d) Y.-F. Yue, E.-Q. Gao, C.-J. Fang, S. Xu, C.-H. Yan, *J. Mol. Struct.* **2007**, *841*, 67-72.
[40] a) P. S. Kulkarni, L. C. Branco, J. G. Crespo, C. A. M. Afonso, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8470-7; b) D. Constantinescu, H. Weingärtner, C. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8887-9; c) P. K. Kilaru, P. Scovazzo, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 910-9; d) J.-S. Oh, B.-B. Lee, J.-W. Park, S.-J. Choi, J.-D. Park (LG Chem, Ltd.), *WO 2008013409 A1*, **2008**.
[41] E. Horvath-Bordon, R. Riedel, P. F. McMillan, P. Kroll, G. Miehe, P. A. van Aken, A. Zerr, P. Hoppe, O. Shebanova, I. Mclaren, S. Lauterbach, E. Kroke, R. Böhler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1476-80.
[42] T. Sato, A. Narazaki, Y. Kawaguchi, H. Niino, B. Bucher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5206-9.
[43] a) H. Köhler, B. Seifert, *J. Organometal. Chem.* **1968**, *12*, 253-5; b) H. Köhler, W. Beck, *Z. anorg. allg. Chem.* **1968**, *359*, 241-5; c) L. Korecz, H. Köhler, L. Neef, K. Burger, *J. Organometal. Chem.* **1974**, *69*, 105-9; d) H. Köhler, R. Menzel, F. Mandl, L. Jäger, *Z. anorg. allg. Chem.* **1987**, *551*, 173-8.
[44] H. Köhler, K. H. Maushake, *J. Organometal. Chem.* **1968**, *14*, 103-7.
[45] a) H. Köhler, L. Jäger, *Z. Chem.* **1984**, *24*, 379-80; b) H. Köhler, M. Kretschmann, L. Jäger, *Z. anorg. allg. Chem.* **1986**, *542*, 53-8; c) H. Köhler, L. Jäger, W. Gebel, *Z. Chem.* **1989**, *29*, 145-6; d) H. Köhler, M. Kretschmann, R. Skirl, D. Glanz, L. Jäger, *Z. anorg. allg. Chem.* **1989**, *577*, 165-71.
[46] H. Köhler, L. Jäger, *Z. Chem.* **1988**, *28*, 305-6.
[47] J. Biechler, *C. R.* **1935**, *200*, 141-3.
[48] P. H. Benders, J. Th. Hackmann, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1972**, *91*, 343-8.
[49] a) H. J. Kim, W. S. Lee, K.-B. Park (Kyungwon Enterprise Co., Ltd.), *WO 2007091867 A1*, **2007**; b) H. J. Kim, W. S. Lee (Kyungwon Enterprise Co., Ltd.), *WO 2007102705 A1*, **2007**; c) H. J. Kim, W. S. Lee (Kyungwon Enterprise Co., Ltd.), *WO 2007126262 A1*, **2007**.
[50] a) A. F. McKay, G. F. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 3028-30; b) A. F. McKay, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 1974-5; c) A. F. McKay, W. L. Ott, G. W. Taylor, J. F. Crooker, *Can. J. Research* **1950**, *28B*, 683-8.
[51] M. Ghazi, *Synth. Commun.* **1992**, *22*, 2853-7.
[52] L. Fishbein, J. A. Gallaghan, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 1877-9.
[53] a) A. M. Astachov, L. A. Kruglyakova, I. V. Gelemurzina, A. D. Vasiliev, R. S. Stepanov, *New Trends in Research of Energetic Materials, Proceedings of the Seminar, 6th*, Pardubice, Czech Republic, Apr. 22-24, **2003**, 36-44; b) A. M. Astachov, L. A. Kruglyakova, I. V. Gelemurzina, A. D. Vasiliev, R. S. Stepanov, *Chem. Abstr.* **2004**, 207738.
[54] S. R. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2302-5.
[55] D. A. Pile, J. J. Henry Jr., *US 2005189053 A1*, **2005**.
[56] L. Jäger, C. Tretner, M. Biedermann, H. Hartung, *J. Organometal. Chem.* **1997**, *530*, 13-7.
[57] a) J. A. Garrison, R. M. Herbst, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 278-83; b) J. H. Boyer, T. Manimaran, L. T. Wolford, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1988**, *(8)*, 2137-40; c) T. Manimaran, L. T. Wolford, J. H. Boyer, *J. Chem. Res., Syn.* **1989**, *(11)*, 331; d) J. L. Flippen-Anderson, R. Gilardi, C. George, *Acta Cryst.* **1989**, *C45*, 1121-2.
[58] K. Kacprzak, *Synth. Commun.* **2003**, *33*, 1499-507.
[59] H. Fritz, H. Kristinsson, M. Mollenkopf, T. Winkler, *Magn. Reson. Chem.* **1990**, *28*, 331-6.
[60] D. Herbison-Evans, R. E. Richards, *Mol. Phys.* **1964**, *8*, 19-31.
[61] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1995**, 138.
[62] H. Zipse, A. Schulz, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2266.
[63] M. J. Bausch, B. David, P. Dobrowolski, C. Guadalupe-Fasano, R. Gostowski, D. Selmarten, V. Prasad, L.-H. Wang, A. Vaughn, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5643-51.
[64] A. Bagno, C. Comuzzi, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, *(1)*, 287-95.

[65] a) R. J. Gillespie, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5978-83; b) R. J. Gillespie, *J. Chem. Educ.* **1963**, *40*, 295-301; c) R. J. Gillespie, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 885-96; d) R. J. Gillespie, I. Hargittai, *The VSEPR Model of Molecular Geometry*, 8. Aufl., Allyn & Bacon, Boston, **1991**.
[66] F. F. Wong, C.-Y. Chun, M.-Y. Yeh, *Synlett* **2006**, *4*, 559-62.
[67] M. Witanowski, W. Sicinska, Z. Biedrzycka, G. A. Webb, *J. Mol. Struct.* **1996**, *380*, 133-7.
[68] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Aufl., Georg Thieme, Stuttgart, New York, **1995**, 209.
[69] S. Oeckl, P. Reinecke, W. Brandes, K. H. Kuck, W. Paulus (Bayer AG), *Offenlegung DE 3236522 A1*, **1983**.
[70] M. Hosseini-Sarvari, H. Sharghi, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6652-4.
[71] J.-J. Kim, D.-H. Kweon, S.-D. Cho, H.-K. Kim, E.-Y. Jung, S.-G. Lee, J. R. Falck, Y.-J. Yoon, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 5889-94.
[72] G. W. Buchanan, R. J. Crutchley, *Magn. Reson. Chem.* **1994**, *32*, 552-3.
[73] H. Brand, P. Mayer, A. Schulz, T. Soller, A. Villinger, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1050-8.
[74] E. Allenstein, F. J. Hofmann, H. Riffel, *Z. anorg. allg. Chem.* **1986**, *534*, 13-8.
[75] a) J. Cioslowski, S. T. Mixon, E. D. Fleischmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4751-5; b) A. A. Gakh, M. N. Burnett, C. B. Jeffrey, *Acta Cryst.* **1998,** *C54*, 1229-33; c) H. Brand, P. Mayer, A. Schulz, J. J. Weigand, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3998-4001, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3929-32.
[76] M. J. Blandamer, *J. Chem. Soc., Dalton Transactions* **1974**, *(10)*, 1084-6.
[77] H. Köhler, V. I. Nefedov, G. Birkner, M. Jeschke, A. Kolbe, *Z. anorg. allg. Chem.* **1986**, *542*, 59-64.
[78] W. Beck, H. Bock, R. Schlodder, *Z. Naturforsch.* **1974**, *29b*, 75.
[79] D. Ferchland, U. Kussmaul, M. Langer, R. Müller (Cassella AG), *Offenlegung DE 3134134 A1*, **1983**.
[80] M. Becker, J. Nuss, M. Jansen, *Z. anorg. allg. Chem.* **2000**, *626*, 2505-8.
[81] Y. M. Chow, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1938-42.
[82] H.-G. Ang, W. Fränk, K. Karaghiosoff, T. M. Klapötke, H. Nöth, J. Sprott, M. Suter, M. Vogt, M. Warchhold, *Z. anorg. allg. Chem.* **2002**, *628*, 2901-6.
[83] E. Kolehmainen, K. Laihia, R. Kauppinen, R. Gawinecki, D. Rasala, *Magn. Reson. Chem.* **1993**, *31*, 659-64.
[84] a) W. Hiller, S. Frey, J. Straehle, G. Boche, W. Zarges, K. Harms, M. Marsch, R. Wollert, *K.* Dehnicke, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 87-92; b) M. Armand, Y. Choquette, M. Gauthier, Ch. Michot, *EP 850921 A1*, **1998**.
[85] a) A. Hantzsch, G. Oswald, *Ber.* **1899**, *32*, 641-9; b) P. Andersen, B. Klewe, E. Thom, *Acta Chem. Scand.* **1967**, *21*, 1530-42; c) J. R. Witt, D. Britton, *Acta Cryst.* **1971**, *B27*, 1835-6; d) H. Köhler, M. Jeschke, V. I. Nefedov, *Z. anorg. allg. Chem.* **1987**, *552*, 210-4; e) L. Jäger, M. Kretschmann, H. Köhler, *Z. anorg. allg. Chem.* **1992**, *611*, 68-72.
[86] a) Z. S. Kosturkevich, Yu. T. Struchkov, *Z. Strukt. Khim.* **1964**, *5*, 320-1 und 322-3; b) V. Grakauskas, A. M. Guest, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3485-8; c) V. Grakauskas, *US 4233249*, **1980**; d) A. Langlet, N. V. Latypov, U. Wellmar, U. Bemm, P. Goede, J. Bergman, I. Romero, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 7833-8.
[87] a) L. Liang, *Org. Synth.* **1941**, *21*, 105-7; b) Z. Berkovitch-Yellin, L. Leiserowitz, *Acta Cryst.* **1984**, *B40*, 159-65; c) K. D. Scherfise, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B* **1985**, *40*, 906-12; d) H. L. Ammon, C. S. Choi, R. S. Damvarapu, J. Alster, *Acta Cryst.* **1990**, *C46*, 295-8; e) A. A. Gakh, J. C. Bryan, M. N. Burnett, P. V. Bonnesen, *J. Mol. Struct.* **2000**, *520*, 221-8.
[88] a) H. Köhler, G. Lux, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1968**, *4*, 133-6; b) H. Köhler, V. F. Bolelij, V. V. Skopenko, *Z. anorg. allg. Chem.* **1980**, *468*, 179-84; c) N. Arulsamy, D. S. Bohle, B. G. Doletski, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2709-15.
[89] a) H. Köhler, B. Eichler, A. Kolbe, *Z. Chem.* **1970**, *10*, 154; b) H. Matschiner, H. Köhler, R. Matuschke, *Z. anorg. allg. Chem.* **1971**, *380*, 267-74; c) N. Arulsamy, D. S. Bohle, B. G. Doletski, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2709-15.
[90] a) C. Krueger, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *9*, 125-34; b) P. R. Hamann, P. L. Fuchs, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 914-16.
[91] a) G. Guillot-Edelheit, M. Laloi-Diard, O. Eisenstein, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 523-7; b) F. A. Andersen, K. A. Jensen, *J. Mol. Struct.* **1980**, *60*, 165-71.
[92] a) A. H. Norbury, D. Sant, P. E. Shaw, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32*, 3401-3; b) L. A. Leites, A. P. Kurbakova, L. M. Golubinskaya, V. I. Bregadze, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *122*, 1-4.
[93] a) R. A. Olofson, J. S. Michelman, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1863-5; b) R. A. Olofson, J. S. Michelman, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 1854-9.
[94] a) D. Mulvey, W. A. Waters, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1974**, *(6)*, 666-76; b) V. V. Paramonov, V. A. Petrosyan, V. I. Slovetskii, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **1978**, *27*, 678-83.
[95] a) W. V. Brown, *US 2840591*, **1958**; b) B. Klewe, *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 1921-30; c) V. P. Tverdokhlebov, I. V. Tselinskii, B. V. Gidaspov, A. I. Shemyakin, *Z. Org. Khim.* **1976**, *12*, 355-8.
[96] V. A. Petrosyan, V. V. Paramonov, V. I. Slovetskii, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **1976**, *25*, 1863-7.

[97] a) J. Armand, R.-M. Minvielle, *C. R.* **1964**, *258*, 207; b) J. Armand, R.-M. Minvielle, *C. R.* **1965**, *260*, 2512-5.
[98] a) G. Vetter, G. Klar, *Z. Naturforsch. B* **1973**, *28*, 287-92; b) G. Vetter, J. Kopf, G. Klar, *Z. Naturforsch. B* **1973**, *28*, 293-9; c) F. Olbrich, B. Zimmer, M. Kastner, C. von Schlabrendorff, G. Vetter, G. Klar, *Z. Naturforsch. B* **1992**, *47*, 1571-9.
[99] J. E. Saavedra, D. S. Bohle, K. N. Smith, C. George, J. R. Deschamps, D. Parrish, J. Ivanic, Y.-N. Wang, M. L. Citro, L. K. Keefer, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12880-7.
[100] N. Arulsamy, D. S. Bohle, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10860-9.
[101] a) S. Moncada, R. M. Palmer, E. A. Higgs, *Pharmacol. Rev.* **1991**, *43*, 109-42; b) K. Rehse, M. Herpel, D. Piechocki, *Arch. Pharm. Pharm. Med. Chem.* **1996**, *329*, 83-6; c) L. K. Keefer, *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.* **2003**, *43*, 585-607.
[102] W. Sauermilch, *Explosivstoffe* **1964**, *12*, 197-9.
[103] K. L. Wagaman, *US 6258983 B1*, **2001**.
[104] M. Witanowski, L. Stefaniak, G. A. Webb, *Annual Reports on NMR Spectroscopy (Nitrogen NMR Spectroscopy)* **1993**, *25*, 1-480.
[105] T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1965**, *38*, 1881.
[106] B. G. Gowenlock, G. B. Richter-Addo, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 797-809 und darin zitierte Literatur.
[107] W. Steinkopf, L. Bohrmann, *Ber.* **1908**, *41*, 1044-52.
[108] a) S. Deswarte, *Bull. Soc. Chimiq. France* **1969**, *(2)*, 545-57; b) K. D. Gundermann, H. U. Alles, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 3014-22; c) N. Nishiwaki, Y. Takada, Y. Inoue, Y. Tohda, M. Ariga, *J. Heterocyclic Chem.* **1995**, *32*, 473-5.
[109] I. L. Dalinger, T. I. Cherkasova, S. A. Shevelev, *Mendeleev Commun.* **1997**, *7*, 58-9.
[110] G. H. Reidlinger, H. Junek, *Synthesis* **1991**, *10*, 835-8.
[111] P. Pillai, J. H. Boyer, *Org. Prep. Proced. Int.* **1982**, *14*, 365-9.
[112] a) C. Grundmann, H. D. Frommeld, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 4235-7; b) G. Maier, J. H. Teles, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 152-3; c) T. Pasinszki, N. P. C. Westwood, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, *18*, 1901-2; d) B. Guo, T. Pasinszki, N. P. C. Westwood, K. Zhang, P. F. Bernath, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 4457-60; e) T. Pasinszki, N. P. C. Westwood, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16856-63.
[113] a) Die Freisetzung von Nitriloxiden wurde bereits bei der Zersetzung von Nitrolsäuren (R-C(NOH)NO_2) beobachtet, sie führt zu HNO_2 und R-CNO; b) C. Grundmann, P. Günanger *The Nitrile Oxides*, Springer, New York, **1971**.
[114] R. Mecke, F. Langenbucher, *Infrared Spectra*, Serien-Nr. 6, Heyden & Son, London, **1965**.
[115] http://webbook.nist.gov/
[116] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4. Aufl., Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, **1986**.
[117] J. C. Grecu, B. P. Winnewisser, M. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.* **2003**, *218*, 246-55.
[118] P. Walden, *Bull. Acad. Sci.* **1914**, 405-22.
[119] R. J. Gale, B. Gilbert, R. A. Osteryoung, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2728.
[120] a) D. W. Armstrong, K. L. Zhang, L. He, M. L. Gross, *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 3679-86; b) E. B. Cummings, A. K. Singh, *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 4724-31; c) M. Andre, J. Loidl, H. Schottenberger, G. Bentivoglio, K. Wurst, K.-H. Ongania, *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 702-5.
[121] a) T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071-83; b) J. D. Holbrey, K. R. Seddon, *Clean Products and Processes* **1999**, 223-36.
[122] M. Volland, V. Seitz, M. Maase, M. Flores (BASF AG), *WO 03062251*, **2003**.
[123] A. West, *Chemistry World* **2005**, *3*, 32-6.
[124] J. C. Nardi, C. L. Hussey, L. A. King (US Air Force), *US 4122245*, **1978**.
[125] a) B. O´Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737; b) P. Bonhote, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168.
[126] a) C. A. Zell, W. Freyland, *Langmuir* **2003**, *19*, 7445; b) F. Enders, *Z. Phys. Chem.* **2004**, *218*, 255-83.
[127] B. Wu, R. G. Reddy, R. D. Rogers, *Proceedings of the solar forum* **2001**.
[128] a) P. A. Z. Suarez, J. E. L. Dullius, S. R. Einloft, F. de Souza, J. Dupont, *Polyhedron* **1996**, *15*, 1217; b) J. L. Reynolds, K. R. Erdner, P. B. Jones, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 917-9; c) V. Strehmel, A. Laschewsky, R. Stoesser, A. Zehl, W. Herrmann, *J. Phys. Org. Chem.* **2006**, *19*, 318-25.
[129] a) H. Xue, S. W. Arritt, B. Twamley, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7972-7; b) Y. Gao, S. W. Arritt, B. Twamley, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1704-12; c) H. Xue, Y. Gao, B. Twamley, J. M. Shreeve, *Chem. Mat.* **2005**, *17*, 191-8; d) H. Xue, J. M. Shreeve, *Adv. Mat.* **2005**, *17*, 2142-6.
[130] a) W. Xu, E. I. Cooper, C. A. Angell, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6170-8; b) W. Xu, L. M. Wang, R. A. Nieman, C. A. Angell, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 11749-56; c) A. R. Choudhury, N. Winterton, A. Steiner, A. I. Cooper, K. A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16792-3.

[131] Y. Yoshida, K. Muroi, A. Otsuka, G. Saito, M. Takahashi, T. Yoko, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1458-62.
[132] C. P. Fredlake, J. M. Crosthwaite, D. G. Hert, S. N. V. K. Aki, J. F. Brennecke, *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49*, 954-64.
[133] Die NMR-Daten des EMI^+-, des BMI^+- und des HMI^+-Ions sind im Anhang in Abschnitt 8.13 aufgelistet.
[134] a) A. Langlet, N. V. Latypov, U. Wellmar, U. Bemm, P. Goede, J. Bergman, I. Romero, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 7833-8; b) H. Brand, P. Mayer, K. Polborn, A. Schulz, J. J. Weigand, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1360-1; c) H. Brand, P. Mayer, A. Schulz, J. J. Weigand, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3998-4001, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3929-32.
[135] EMI^+DCM^- ist bei RT nicht stabil, es polymerisiert langsam und bildet letztlich einen schwarzen Teer.
[136] Siehe auch Abb. 64 in Abschnitt 4.2.1.2 und Abb. 85 in Abschnitt 4.2.3.2.
[137] Die NMR-Daten des EMI^+- und des BMI^+-Ions sind im Anhang in Abschnitt 8.13 aufgelistet.
[138] R. Minkwitz, S. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 714-5.
[139] K. Schwetlick, H. G. O. Becker, G. Domschke, E. Fanghänel, M. Fischer, K. Gewald, R. Mayer, D. Pavel, H. Schmidt, *Organikum - Organisch-chemisches Grundpraktikum*, 20. bearbeitete und erweiterte Aufl., Johann Ambrosius Barth, Heidelberg, Leipzig, **1996**.
[140] A. Langlet, N. V. Latypov, U. Wellmar, U. Bemm, P. Goede, J. Bergman, I. Romero, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 7833-8.
[141] S. Trofimenko, E. L. Little Jr., H. F. Mower, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 433-8.
[142] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle and J. A. Pople, *Gaussian 98*, Revision A.7, Gaussian Inc., Pitts-burgh PA, **1998**.
[143] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, N. Rega, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle and J. A. Pople, *Gaussian 98*, Revision A.11.3, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, **2002**.
[144] *GaussView*, Version 3.09, Semichem Inc., Gaussian Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
[145] a) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200-11; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-9; c) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-100.
[146] a) I. Levine, *Physical Chemistry*, 4. Aufl., McGraw-Hill, Singapur, **1995**; b) I. Levine, *Quantum Chemistry*, 5. Aufl., Prentice-Hall, New Jersey, **2000**.
[147] D. E. Woon, T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358-71.
[148] E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, *NBO*, Version 3.1, University of Wisconsin, Madison WI, **1993**.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Harald Brand
Adresse:	Kistlerhofstr. 82, 81379 München
Geburtsdaten:	01. Oktober 1971, Tegernsee
Staatsangehörigkeit:	deutsch

Schulbildung

09.1978 - 07.1985	Grund- und Hauptschule in Miesbach und Schliersee
09.1985 - 07.1989	Realschule in Miesbach, Abschluss: Mittlere Reife
09.1989 - 07.1993	Gymnasium in München und Tegernsee, Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Hochschulbildung

10.1993 - 09.1996	Grundstudium Chemie an der Technischen Universität (TU) München, Abschluss: Vordiplom
10.1996 - 05.2001	Hauptstudium Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität (LMU) München
06.2001 - 03.2002	Diplomarbeit „Theoretische Untersuchung zur Bildung des 1,2-Dithia-3,4,5-triazoliumkations“, Abschluss: Diplom-Chemiker (univ.)
seit 07.2002	Anfertigung dieser Dissertation an der Ludwig-Maximilians-Universität (LMU) München

Beruf

07.2002 - 09.2004	Wissenschaftlicher Angestellter am Department Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians-Universität (LMU) München (im AK Schulz)
10.2004 - 12.2007	Wissenschaftliche Hilfskraft am Department Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians-Universität (LMU) München (im AK Schulz)
01.2008 - 08.2008	arbeitslos
09.2008 - 11.2008	Wissenschaftlicher Angestellter am Department Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians-Universität (LMU) München (im AK Weber)

12.2008 - 01.2009	ehrenamtliche Tätigkeit im AK Weber am Department Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians-Universität (LMU) München
seit 02.2009	Wissenschaftlicher Angestellter am Department Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians-Universität (LMU) München (im AK Weber)